

酸化チタンに関する研究

1979

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第19号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1. 1 緒言	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究構成員	2
1. 4 チタニヤ研究会	2
1. 5 執筆の分担	3
2. アナターゼ及びルチルの単結晶合成と安定化機構に関する研究	4
2. 1 水熱条件下におけるルチルとアナターゼの晶出	4
2. 2 酸素分圧制御下におけるアナターゼの水熱合成と相転移	12
2. 3 化学輸送法による酸化チタン(IV)の合成	18
2. 4 ルチル単結晶の晶相変化と不純物効果	23
3. ブルーカイトの合成と安定化機構に関する研究	31
3. 1 ブルーカイトの水熱合成と安定化機構	31
3. 2 高純度ブルーカイトの合成	37
3. 3 ブルーカイト関連相のキャラクタリゼーション	47
4. チタン(IV)の水溶液反応に関する研究	56
4. 1 チタン(IV)の加水分解反応	56
4. 2 チタン(IV)の溶媒抽出反応	60
5. TiO_2 多形相の安定性と相転移に関する研究	67
5. 1 多形相の熱力学的安定性	67
5. 2 アナターゼの相転移と不純物効果	79
6. TiO_2 物性に関する研究	85
6. 1 アナターゼの分光学的性質	85
6. 2 ルチルの高温熱容量の解析	96
7. 関連物質に関する応用研究	101
7. 1 チタン酸カリウム繊維の製造法	101
7. 2 FeTiO_3 及び MnTiO_3 単結晶のフラックス育成	113
7. 3 ニオブ(V)とタンタル(V)の水熱化学	121
7. 4 化学輸送法による ZrS_2 及び NbS_2 単結晶の育成	123
8. 将来の展望	127
9. 研究成果	129
9. 1 発表論文	129
9. 2 試料提供	132
9. 3 特許出願	132

1. 研究概要及び構成

1.1 緒言

本報告は無機材質研究所第7研究グループが酸化チタン(TiO_2)を研究題目として取り上げ、昭和49年4月から昭和54年3月まで5年間にわたって行った研究をまとめたものである。研究の主要内容は TiO_2 多形相間の安定関係、特に準安定相出現の謎を解き明かそうと努力したものである。

報告の内容は既に学会誌に発表しているものに未発表資料を加えてまとめたものであるが、前者の場合は概略にとどめてあるのでより詳しい情報はそれぞれの発表論文を参照されたい。

この報告が今後この分野を研究される方々の参考資料になれば幸甚である。

本研究グループの発展に対し、御指導、御協力を頂いた田賀井秀夫前所長、山口成人所長、岩田稔総合研究官を初め、客員研究官の鈴木淑夫先生(筑波大)、高橋洋一先生(東京大)、永長久彦先生(筑波大)、その他、「チタニヤ研究会」に御参加下さった諸先生に厚く御礼申し上げる。

1.2 研究概要

二酸化チタンは同質多像を示す代表的鉱物の一つとして知られており、ルチル(金紅石、正方晶系)、アナターゼ(鋭錐石、正方晶系)、ブルーカイト(板チタン石、斜方晶系)及び TiO_2 -II(斜方晶系)がある。前3者は常圧下で存在し単結晶として天然に産出するが、後1者は20 kbar以上で存在する高圧相である。同じ正方晶系や斜方晶系であっても原子の配列の対称性が違うのである。基本的な構造はいずれも TiO_2 で Ti 原子は八面体の隅に位置する6個の酸素原子に取囲まれており、この八面体の三次元的連なりの中で、ルチルは2稜、ブルーカイトは3稜、アナターゼは4稜、 TiO_2 -IIは2稜を共有する特徴がある。一般に稜の共有が増大するほど八面体の構造が歪むので、それにより化学的、物理的諸性質に変化を生じている。従来、アナターゼとブルーカイトは

はルチルの低温安定相として知られており、これら多形相間の熱力学的安定関係及び相転移機構等が不明瞭であった。

一方、工業的側面からみるとルチルは光の屈折率が高く、単結晶は宝石として利用されているが、粉体は白色顔料として比類のない特性を示して広い用途をもっている。この白色顔料製造工程の中で硫酸法によれば、硫酸チタニルの加水分解により最初に出現する固相はアナターゼである。そのために、最も特性の優れたルチルへ相転移させる必要があり、それにより複雑な工程が強いられ、合理化を阻害している。したがって、いかなる条件のときにルチルよりもアナターゼが生成しやすいのかその原因究明の必要があった。

以上のような背景に注目し、本研究グループは多形相間の安定関係を明確にすることを主要研究目標にした。

アナターゼとブルーカイトは水熱及び気相法による合成を通じて結晶化に及ぼす共存化学種の役割、生成条件の再現性に及ぼす諸要因を検討して安定化機構を明らかにすることに努め、その結果、核生成段階で結晶核表面への共存化学種の配位状態が最も重要であることを明らかにした。更に、多形相の結晶化に関連して水溶液中のチタン(IV)の加水分解反応、溶媒抽出反応の解析から溶存状態との相関性を追求し、水和物ゲルの選択的多形相生成を支配する要因が、水和チタン(IV)イオンの第一配位圏の構造にあることを指摘した。

一方、熱力学的観点からギブスの自由エネルギー差に基づく各相の安定関係を確立することに尽力した。本研究を遂行するに当たり、特に高純度ブルーカイトの合成をはじめ、装置に関して高温熱容量測定の高精度化、更に溶解熱の精密測定など大きな難題があったが、鋭意努力の結果、予定の成果を挙げることができた。その熱力学的な安定順序は、ルチル>ブルーカイト> TiO_2 -II>アナターゼとなりブルーカイトとアナターゼは準安定

相であることを確立した。

物性面ではアナターゼ単結晶の分光学的性質をラマン散乱の測定により調べて、振動モードを解析すると共に温度依存性、圧力依存性を測定して、その特性を明らかにし、高圧相への転移過程を追求した。

関連物質の応用研究としては断熱材、プラスチック補強材、摩擦材等に利用が期待されるチタン酸カリウム繊維の合成に注目し、フラックス成長反応の基礎研究の成果として長繊維製造技術確立し、更に新しい用途への材料開発へ努力して成果を納めた。

1.3 研究構成員

酸化チタン (TiO_2) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第7研究グループ 昭和49年4月発足
総合研究官 田賀井秀夫 (併)

(49年4月～49年5月)
岩田 稔 (併)
(49年5月～50年4月)
藤木良規 (49年4月～54年3月)
(50年4月 総合研究官)
主任研究官 永長久彦 (49年4月～52年3月)
(52年4月 筑波大学出向)
大坂俊明 (50年4月～54年3月)
三橋武文 (49年4月～54年3月)
(53年1月 主任研究官)
研究員 渡辺 遵 (49年7月～54年3月)
小松 優 (51年2月～54年3月)
泉 富士夫 (49年5月～54年3月)
技術員 矢島祥行 (49年4月～54年3月)
客員研究官 鈴木淑夫 (49年6月～54年3月)
高橋洋一 (49年8月～54年3月)
永長久彦 (52年6月～54年3月)

1.4 チタニヤ研究会

回	年 月 日	議 題	出 席 者
1	49. 12. 19	チタニヤ研究の現状について	瓜生禮二郎 (石原産業㈱) 中住 譲秀 (中住クリスタル㈱) 中 重治 (名古屋大学) 森本 哲雄 (岡山大学) 鈴木 淑夫 (筑波大学) 高橋 洋一 (東京大学)
2	50. 9. 9	水熱合成と天然石英の生成環境	岩井 津一 (東京工業大学) 円城寺 守 (東京教育大学) 武内寿久禰 (東京大学) 南部 正光 (東北大学) 森川日出貴 (東京工業大学)
3	50. 10. 31	無機材料の高温熱化学	Prof. O. J. Kleppa (シカゴ大学, ジェームスフランク研究所長)
4	50. 12. 25	鉱物の水熱合成条件について	円城寺 守 (東京教育大学) 武内寿久禰 (東京大学) 南部 正光 (東北大学)
5	51. 3. 26	単分散コロイドによる物質モデル	蓮 精 (東京教育大学)
6	51. 7. 15	部分安定化 ZrO_2 の機械的強度の向上	Dr. R. C. Garvie (オーストラリア, 連邦科学産業省主席調査官)

酸化チタンに関する研究

7	51. 12. 22	チタン酸塩のイオン交換性について	阿部 光雄 (東京工業大学) 高橋 洋一 (東京大学)
8	52. 5. 10	スピネル化合物 (CuAl_2O_4 , FeCr_2O_4 , FeV_2O_4 , ZnAl_2O_4 , ZnCr_2O_4 など) の熱力学	Prof. C. B. Alcock (トロント大学教授)
9	52. 12. 12	ブルーカイト安定化の構造的解析	森本 信男 (大阪大学) 鈴木 淑夫 (筑波大学)

1.5 執筆の分担

本報告はグループの全員が分担執筆した。ただし、研究内容はいうまでもなく執筆者以外の研究構成員の寄与を含んでいる。各章の担当区分は、次のとおりである。

1. 藤木

2.1 泉

2.2 藤木

2.3 泉

2.4 藤木

3.1 渡辺

3.2 三橋

3.3 渡辺

4.1 永長

4.2 小松

5.1 三橋

5.2 藤木

6.1 大坂

6.2 三橋

7.1 藤木

7.2 藤木

7.3 泉

7.4 藤木

8. 藤木

9. 藤木

2. アナターゼ及びルチルの単結晶 合成と安定化機構に関する研究

2.1 水熱条件下におけるルチルとアナターゼの晶出¹⁻³⁾

2.1.1 水熱法による酸化チタン(IV)の合成

TiO₂は3種の鉱物、ルチル(正方)、ブルーカイト(斜方)及びアナターゼ(正方)として天然に産出する。これらの鉱物はいずれも Ti⁴⁺を中心におき、その周囲に O²⁻が配位した八面体が構造の基本単位となっており、それらの結びつき方だけが異なる。各八面体が隣接八面体と共有する稜の数は、ルチルが2稜、ブルーカイトが3稜、アナターゼが4稜であることから、ルチル<ブルーカイト<アナターゼの順に自由エネルギーが高くなると Pauling は予想した⁴⁾。実際、アナターゼはあらゆる温度、圧力のもとでルチルより高い自由エネルギーをもつことが、1967年に熱化学的測定によって確立された⁵⁾。ブルーカイトとアナターゼは広い温度範囲にわたって、発熱的かつ非可逆的にルチルへと転移する。アナターゼ→ルチル転移の速度と活性化エネルギーは、酸素欠陥や格子間イオンの濃度に強く影響されるといわれている⁶⁾。

ルチルとアナターゼは多種多様な方法で合成でき⁷⁾、重要な白色顔料として工業的に大量生産されている。他方、ブルーカイトは極めて特殊な条件下でないと生成しない^{8,9)}。常圧下で Ti⁴⁺溶液から生じる沈殿は、無定形かまたは非常に結晶性の悪いチタン酸(TiO₂·xH₂O)である。後者は通常ルチル形あるいはアナターゼ形として析出するが、いずれの結晶構造をとるかは主に共存陰イオンによって決定される⁷⁾。

水熱条件下におけるルチル及びアナターゼの結晶化と反応性に関する論文は、かなりの数にのぼっている。Osborn¹⁰⁾は、純水中に置かれたアナターゼが約600℃以上でルチルへ転化することを見いだした。この温度は空気中でアナターゼがルチルへ転移する温度に比べはるかに低く、水相が反応に関与していることは確実である。チタン酸

を純水で水熱処理すると、結晶性の良いルチルあるいはアナターゼが生成する。反応温度が低く、圧力が低いほど、準安定相であるアナターゼが結晶化しやすいが、圧力の効果は反応温度の効果ほど大きくない^{8,9,11,12)}。ルチルの単結晶は硫酸¹³⁾及び種々のフッ化物溶液^{14,15)}を用いて合成できる。一方、アナターゼ単結晶の水熱合成については、信頼するに足る報告はまだ発表されていないようである。

本研究の目的は次の二つに大別される。

(1) Ti⁴⁺溶液中の無機陰イオンの種類及び濃度の変化が、TiO₂の多形生成にどのような影響を与えるかを明らかにし、その機構を追究する。

(2) (1)から得られた情報を活用して、物性測定に供せる程度の大きさのアナターゼの単結晶を合成する。

常圧下、100℃以下の温度における結晶性の低いチタン酸の生成を除けば、酸性あるいは中性溶液からの TiO₂の多形生成に関する論文は、これまでほとんど発表されていない。また水熱溶液に対して、TiO₂は比較的低温でかなり高い溶解度を示すので、水熱法は(2)の目的に最適であると思われる。

2.1.2 水熱合成の実験法

(1) 試薬

チタン(IV)エトキシドは市販品をそのまま使用した。ルチル形 TiO₂の単結晶(中住クリスタル)は、公称純度99.99%の TiO₂を原料に用い、ベルヌーイ法で製造されたものである。同じく公称純度99.99%のルチル粉末は高純度化学研究所から購入した。他の試薬はすべて特級品を使用した。

(2) 無定形チタン酸の合成

チタン(IV)エトキシドを大過剰の純水中に注いだ。析出した白色沈殿をデカンテーションによって数回純水洗浄し、吸引ろ過後、P₂O₅上で減圧乾燥した。このサンプルの含水量を熱重量測定で求めたところ、約23%であった。

(3) 酸溶液によるチタン酸の水熱処理

チタン酸 (30 mg) と鉱化剤溶液 (0.1 cm³) を直径 4 mm, 有効長 30 mm の金カプセル中に封入した。内容積 27 cm³, 内径 12.7 mm のコールドシール型圧力容器 (日機装, NK-H 25-III) に, 4 本のカプセルを一緒に入れた。容器内外の温度差とカプセル両端の温度差とを大幅に減らすために, カプセル上部の空間にハステロイ製の丸棒を装着した¹⁶⁾。圧力容器は, 垂直に設置した管状炉中で加熱した。反応温度は圧力容器の外壁の穴に先端を差込んだクロメル-アルメル熱電対で測定した。圧力容器を加熱する際, カプセル内部の流体の圧力も当然上昇するが, 圧力容器中に導入した水から伝達される圧力とのきつ抗によって, カプセルの破裂を防いだ。

(4) 二重カプセル方式によるフッ化物溶液中での TiO₂ の再結晶

0.1~4 mm の小片に砕いたルチル単結晶 (Ru-I) あるいはルチル粉末 (Ru-II) を出発物質として用いた。Ru-I (0.15 g) または Ru-II (0.1 g) は, わずかなすき間をあけてある金カプセル (直径 4 mm, 長さ 10 mm) に充てんした。この小カプセルは, 直径 5 mm, 有効長 60 mm の金カプセルの一端に固定された。鉱化剤溶液 0.5 cm³ をマイクロピペットで加えた後, 大カプセルの他端を溶接した。水熱反応は, 水平に設置したコールドシール型圧力容器 (日機装 NK-H 25-I, 内容積 5.5 cm³, 内径 6.4 mm) を用いて行った。カプセル両端の温度差は 40~90℃ であった。出発物質の TiO₂ は小カプセル中で溶解された後, 大カプセルの他端へと拡散していき, ここで過飽和となって再結晶する。

(5) 生成物の同定と分析

生成相は粉末 X 線回折 (CuK α) によって同定した。生成物中のルチルとアナターゼのモル分率は, 両相の最強 X 線反射のピークの高さから計算した¹⁷⁾。TiO₂ 中のフッ素含量は, アルフソンによる分光測光法によって定量した¹⁸⁾。この分析法については, 引用文献 2 に詳述してある。

2.1.3 無機酸中での TiO₂ の結晶化

350℃, 49 MPa において, 5 種類の無機酸で無定形チタン酸を水熱処理した結果を図 1 に示す。このように酸の種類, 濃度により, 晶出相はルチ

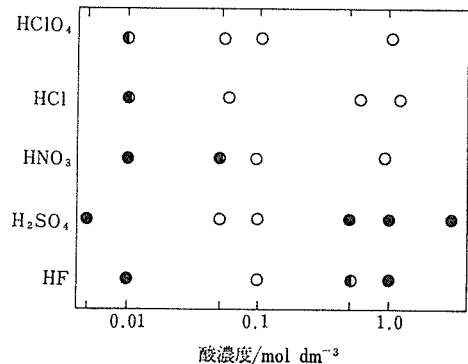


図 1 種々の酸溶液中でのルチル, アナターゼの結晶化。反応時間: 70h, ○: ルチル, ●: アナターゼ。

ルとアナターゼに分かれる。なお純水中ではアナターゼのみ結晶化した。0.1~1.0 mol dm⁻³ のフッ化水素酸中で得られた生成物は青みがかった灰色だったが, その他の生成物はことごとく白色ないし黄色がかった白色粉末であった。前者の例外的な着色の原因については, 後で詳しく述べることにする。

まず目につくことは, 酸濃度が 0.05 から 0.01 mol dm⁻³ へと減少するにつれて, 生成物はいずれの場合もルチルから準安定相であるアナターゼへ移行していくことである。チタン酸はこのような希薄な酸には, ほとんど溶解しないであろう。チタン酸は, その構造に含まれるイオン (Ti⁴⁺, OH⁻, O²⁻) や水の化学結合の切断と再配列によって, 溶液を経由せずに, 水を放出しながら結晶化したに違いない。それではアナターゼ形として結晶するのはなぜだろうか。アナターゼの構造と多くの共通性をもつ, 狭い範囲の規則的な原子配列 (short-range order) が, すでにチタン酸には存在しているという解釈も成立つ。しかし, たったこれだけのデータから, 軽々しく断定を下すわけにはいくまい。

図 2 に水熱合成で得られた代表的な試料の走査型電子顕微鏡写真を示す。凝縮系での結晶化を通じて純水中で合成されたアナターゼ(a)は, 特有の晶癖をもたない, 同程度のサイズの微粒子が集合したものである。これに対し, 50 mol m⁻³ 以上の濃度の酸 [(b)~(f)] 中では, ルチルとアナターゼは自形を呈した, かなり大きな粒子へと成長していることがわかる。すなわち, 50 mol m⁻³ 以

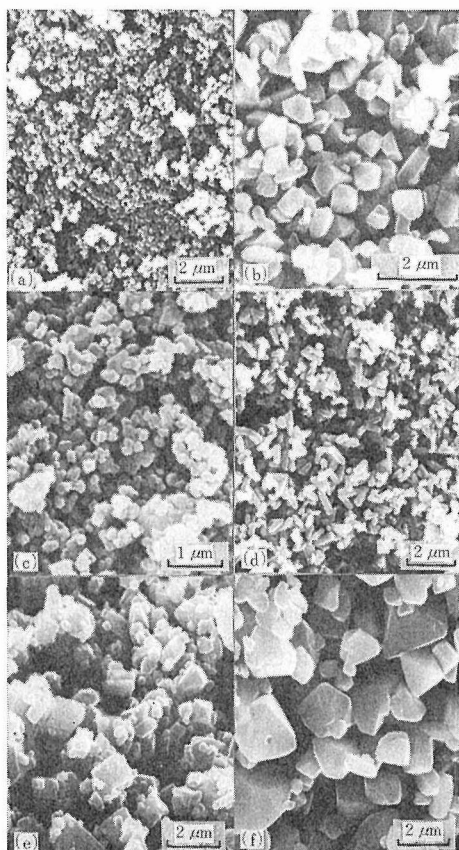


図2 350°C, 49 MPaにおけるチタン酸の水熱処理によって合成されたTiO₂の走査型電子顕微鏡写真。

- (a)アナターゼ(純水),
- (b)ルチル (0.058 mol dm⁻³ 塩酸),
- (c)ルチル (0.92 mol dm⁻³ 硝酸),
- (d)ルチル (0.049 mol dm⁻³ 硫酸),
- (e)アナターゼ (1.0 mol dm⁻³ 硫酸),
- (f)ルチル, (0.10 mol dm⁻³ フッ化水素酸)。

上の濃度の酸には、チタン酸はかなりよく溶けるのである。結晶質のTiO₂よりはるかに不安定なチタン酸で飽和している酸溶液は、結晶質のTiO₂にとっては当然過飽和となる。その結果、まずルチルあるいはアナターゼがチタン酸の表面で不均一核生成し、活性なチタン酸の溶解を通じて成長していくのであろう(溶解・析出機構)。

図1をながめなおしてほしい。過塩素酸、硝酸、塩酸からはルチルのみ沈殿する。一方硫酸、フッ化水素酸からの析出相は、酸濃度の増加と共に

にルチルからアナターゼへと移行していく。塩酸中でのTiO₂の結晶化挙動は、Matthews¹²⁾の報告したものとよく一致している。純水、塩酸、炭酸ナトリウム溶液を鉍化剤溶液に用いた実験に基づき、中性、塩基性及び弱酸性の溶液はアナターゼの生成を有利にし、より酸性条件下ではルチルが出現するとMatthewsは主張した。しかし硫酸とフッ化水素酸を用いた実験の結果(図1)から判断すると、彼の導き出した結論は全く誤っているといわざるを得ない。TiO₂の結晶化過程でTi⁴⁺がたどる運命は、明らかにpHばかりでなく酸の種類によって支配されるのである。

比較的低い温度において、TiO₂が他の酸と比べフッ化水素酸にはるかに溶けやすいことを利用して、温度差法によってルチルとアナターゼの単結晶を合成しようと試みた。1.7~9.5 mol dm⁻³ フッ化水素酸中、温度320~600°C、圧力49 MPaの条件下において、TiO₂は低温部から高温部へ輸送された(逆溶解現象)。したがってフッ化水素酸に対するTiO₂の溶解は、少なくとも上記の条件で発熱反応であるとみなされる。特に言及しない限り、以下に記述する反応温度は析出部の温度を指すものと約束する。KuznetsovとPanteleev¹⁹⁾の報告と異なり、フッ素を主成分とするチタン(IV)化合物は、9.5 mol dm⁻³もの高濃度のフッ化水素酸中でさえ、全く生成しなかった。

360~560°Cの温度範囲で生成したTiO₂中のアナターゼのモル分率とフッ化水素酸の濃度との関係を図3に示す。フッ化水素酸の濃度が高く、反応温度が低いほどアナターゼが生成しやすい傾向が認められた。温度効果のほうが濃度効果より顕著であって、560°C以上ではルチルのみ出現した。X線的に純粋なアナターゼは5.4~9.5 mol dm⁻³のフッ化水素酸中、360°Cでの反応で単離できた。

ルチルとアナターゼはほとんど不透明な、青色ないし帯青黒色の粒状結晶(<1 mm)あるいはその集合体として、フッ化水素酸から析出した(図4)。アナターゼとルチルとは、X線の助けを借りなければ、全く識別できなかった。アナターゼは非常に高い過飽和度のもとで成長したので、ほとんどの結晶は自形を呈さず、荒れた表面をもっていた。時には半自形、板状のアナターゼが析出することもあった(図4(b))。ラウエ法及び振動結

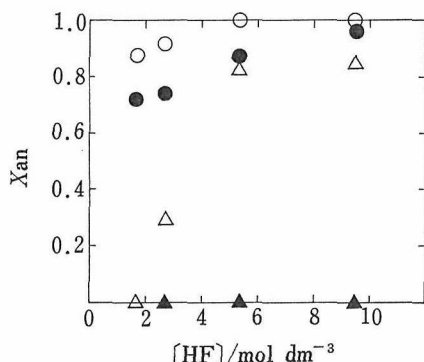


図3 生成物中のアナターゼのモル分率とフッ化水素酸の濃度との関係。
出発物質: Ru-I, $P=49$ MPa,
 $t=5-11$ d. ○: 360°C, ●: 400°C,
△: 480°C, ▲: 560°C.

晶法によって, これらの単結晶は $\{001\}$ とほぼ平行に発達していることがわかった. 9.5 mol dm^{-3} のフッ化水素酸中, 400°C で合成されたアナターゼの転移挙動を高温 X 線回折で追跡した. $6.5^\circ\text{C min}^{-1}$ の速度で加熱したところ, アナターゼは 970°C でルチルへ転移し始め, 1210°C までに完全に消滅した.

すでに述べたように, フッ化水素酸中で合成された TiO_2 は例外なく淡青色ないし帯青黒色を呈する. そのフッ素含量を分析したところ, $3200 \sim 7700 \text{ ppm}$ の F^- が共沈していることが判明した (図5). TiO_2 の化学輸送時における Al^{3+} と同様 (2章 参照), F^- は結晶表面にたやすく吸着するばかりでなく, 格子中の O^{2-} 席にその一部が組み込まれてしまうのである. 生成物は TiO_2 と $\text{TiFO}^{(20,21)}$ を端成分とする固溶体 $\text{TiF}_x\text{O}_{2-x}$ ($x < 0.032$) にほかならない. 結晶全体にわたる電気的中性を維持するためには, 取り込まれた F^- と同数の Ti^{3+} の存在が要求される. つまり, F^- を含む溶液から析出した TiO_2 のきわだった着色は, Ti の混合原子価に起因する現象である. 水熱溶液は一般に還元雰囲気にあることを考慮に入れば, 強力な還元剤が存在しないのに, Ti^{4+} が Ti^{3+} にたやすく還元されることが理解できよう.

2.1.4 フッ化物溶液中でのアナターゼ単結晶の合成

前節では酸性溶液中での TiO_2 多形の結晶化学

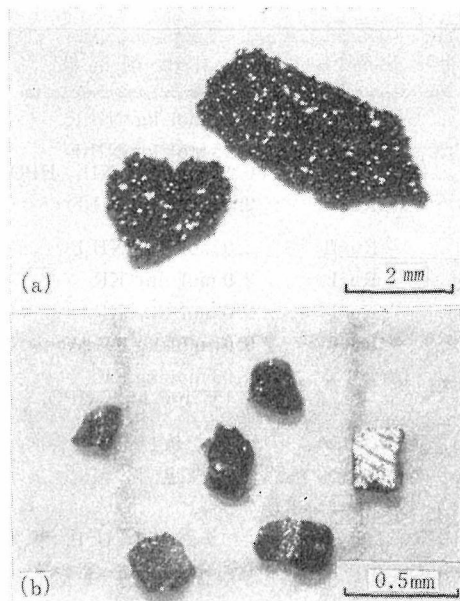


図4 フッ化水素酸中で成長した TiO_2 の結晶.
(a)ルチル結晶の集合体. $[\text{HF}]=1.7 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta=480^\circ\text{C}$, $t=258$ h.
(b)アナターゼの板状結晶. $[\text{HF}]=9.5 \text{ mol dm}^{-3}$, $\theta=400^\circ\text{C}$, $t=139$ h.

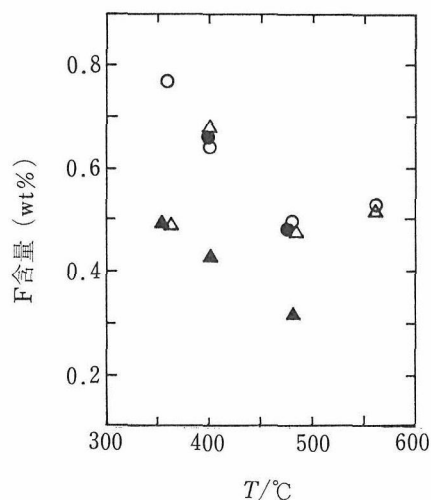


図5 TiO_2 のフッ素含量と反応温度との関係. 出発物質: Ru-I, $P=49$ MPa, $t=5-11$ d. ○: 9.5 mol dm^{-3} , ●: 5.4 mol dm^{-3} , △: 2.7 mol dm^{-3} , ▲: 1.7 mol dm^{-3} .

表1 F⁻を含む種々の溶液からのTiO₂の結晶化

番号	出発物質 ^{a)}	鉍化剤溶液	$\frac{\theta_1^{b)}}$ °C	$\frac{\theta_2^{b)}}$ °C	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$\frac{t}{\text{h}}$	$\frac{w^{c)}}$ mg	生成物 ^{d)}	F含量 (wt%)
1	Ru-II	1.42 mol/kg NH ₄ F	$\theta_1 \rightarrow 480$		49	95		Ru	
2	Ru-II	{ 1.45 mol/kg NH ₄ F 0.16 mol/kg (NH ₄) ₂ HPO ₄	$\theta_1 \rightarrow 480$		49	89		An > U. P.	
3	Ru-I	2.0 mol/dm ³ NH ₄ F	430 $\rightarrow$ 480		49	162	136	{ Ru (52%) An (48%)	1.4
4	Ru-II	2.0 mol/dm ³ NH ₄ F	400 $\rightarrow$ 480		49	190	89	Ru	
5	Ru-I	2.0 mol/dm ³ KF	454 $\leftarrow$ 500		49	184	9	Ru	
6	Ru-I	2.0 mol/dm ³ KF	530 $\leftarrow$ 600		78	163	59	Ru	0.21
7	Ru-I	0.91 mol/kg KF	529 $\leftarrow$ 600		98	353	61	Ru	0.14
8	Ru-I	{ 0.93 mol/kg KF 0.155 mol/kg K ₂ HPO ₄	546 $\leftarrow$ 600		98	329	52	An ^{e)}	0.032

a) Ru-I: ルチルの単結晶を0.1~4 mm程度の小片に砕いたもの, Ru-II: ルチル粉末.

b) θ_1 : 低温部の温度, θ_2 : 高温部の温度. 矢印はTiO₂の輸送方向を示す.

c) 輸送されたTiO₂の重量.

d) Ru: ルチル, An: アナターゼ, U. P.: 未知のリン酸塩.

e) この生成物のリン含量は12 ppmであった.

動について述べたが, 単結晶の合成には, 圧力容器やカプセルの腐食を防止するために, 中性またはアルカリ性の鉍化剤溶液の方が望ましい. そこでルチル単結晶の合成に有効な鉍化剤として知られているKF及びNH₄F^{14,15)}を含む溶液を使って, アナターゼ単結晶の合成を試みた. 温度差法による水熱合成の実験条件と生成物は表1にまとめてある.

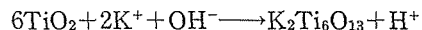
KF溶液中ではTiO₂は高温部から低温部へと輸送された(吸熱反応). 454°C, 49 MPaにおける2.0 mol dm⁻³ KF溶液からの析出相はルチルであった. Kuznetsov^{14,22)}もまた470~585°CのNaF及びKF溶液からはルチルのみ晶出すると報告している. 500°C以下の温度領域におけるTiO₂の輸送は著しく遅くなるので, 更に反応温度を下げても, 温度差法でアナターゼの単結晶を合成できる見込みはないように思われる.

TiO₂の多形生成に対し共存陰イオンが支配的な影響を与えることは, すでに前節で強調した. そこで予備実験として, 5 wt%のKF溶液にK₂B₄O₇·5H₂O, Na₂SO₄, K₂WO₄, Na₂HAsO₄·7H₂O, K₂HPO₄を5~7 wt%添加して同様の実験を行ったところ, K₂HPO₄だけがアナターゼの選択的な結晶化に有効だった. 硫酸イオンの添加がアナターゼの生成に結びつかなかったのは意外だったが, この結果については次節で言及するつもり

である.

600°C以下の温度領域で0.1~10 wt%のK₂HPO₄を添加すれば, アナターゼを結晶化させることができる. しかし0.1 wt%のK₂HPO₄を添加した場合は, TiO₂の輸送速度が急激に減少した. 600°C弱以上では次第にルチルが生成するようになるが, この温度は水熱条件下におけるアナターゼ→ルチル転化の温度とよく一致している¹⁰⁾.

K₂HPO₄の添加量が5 wt%を越すと, ごく少量の針状晶の生成が観察された. 粉末X線回折及び振動結晶法によって, この析出相はb軸方向に伸長したK₂Ti₆O₁₃と同定された. 鉍化剤溶液のpHとK⁺濃度が高いほど, この複酸化物の結晶化はより顕著になった. 例えば5 wt%のK₃PO₄·xH₂O(x=2~4)を添加した場合の析出相は, K₂Ti₆O₁₃のみであった. 水熱反応前のこの溶液のpHは12.8であるが, 反応後は6.6に減少した. これらの実験結果は次の反応式でうまく説明できる.



リン酸塩を含むKF溶液中で成長したアナターゼは, 淡青色, 透明な単結晶あるいはその不規則集合体である(図6). 空気中1000°Cで加熱すると, これらの結晶は不透明なかつ色に変化した. 個々の結晶(<1 mm)はほとんどの場合半自形を呈するに過ぎなかったが, 低い過飽和度のもと

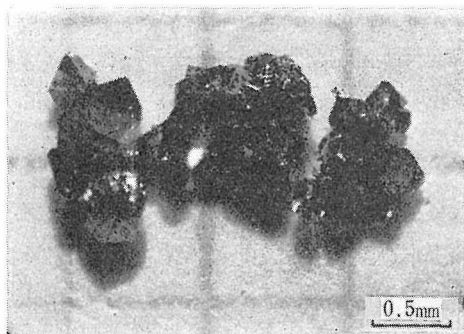


図6 リン酸塩を添加したKF溶液を用いて合成したアナターゼ単結晶の集合体。

で成長した結晶は{101}と{103}面が発達し、先端のすばんだ正方両錐の晶相を示す。HartmanのPBC理論²³⁾によれば、アナターゼの(101)面はF面であって、他の(*h*0*l*)面はすべてS面である。[010]を晶帯軸とする晶帯に属するS面のうちでは、(103)面が最も大きい d_{hkl} 値をもつ。水熱条件下で成長したアナターゼにおける{101}及び{103}面の出現は、これらの構造的特徴を忠実に反映していると考えられる。なお、{101}は天然産のアナターゼ単結晶の場合もしばしば観察される結晶面である²⁴⁾。

合成アナターゼ中の不純物は、XMAでは検出されなかった。粉末X線回折によって測定した格子定数は、 $a=378.3\pm0.1$ pm, $c=950.8\pm0.2$ pmであった。

Kuznetsov^{14,22)}の指摘どおり、 TiO_2 は NH_4F 溶液中で逆溶解現象を示した。480℃における 2 mol dm^{-3} の NH_4F 溶液からの析出相は出発物質のサイズに依存するという奇妙な事実が判明した。すなわち、Ru-Iを使用するとルチルとアナターゼの混合物が(実験No. 3)、Ru-IIを使用するとルチルのみが(実験No. 4)結晶化するのである。このような現象はHFとKFの場合決して観察されなかったことだが、その原因は明らかにすることができなかった。

NH_4F 溶液に少量の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を添加すると、 TiO_2 としてはルチルのみが得られるが、その際未知の化合物も析出した(実験No. 2)。XMAによって分析したところ、この副生物の主成分はTiとPであった。しかし、このリン酸チタンについてはこれ以上調べなかった。こうして得られたアナターゼは、平均0.3 mmの、不透明な黒色

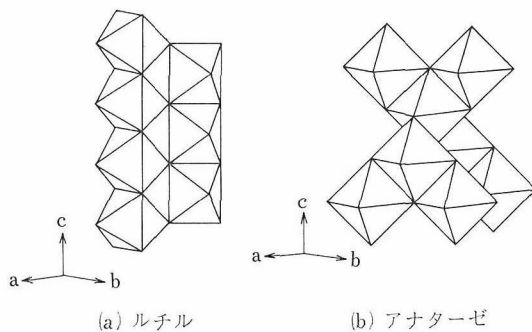


図7 ルチルとアナターゼの結晶構造

粒状結晶であった。以上の実験事実は、リン酸イオンの存在が NH_4F 溶液からもアナターゼを選択的に結晶化させ得ることを明示している。

2.1.5 TiO_2 の結晶(核)と陰イオンとの相互作用

水熱条件下におけるルチルとアナターゼの結晶化を支配する因子は、これらの多形の結晶構造と水溶液中の Ti^{4+} 化学種の化学的性質を念頭に置いて論じるべきであろう。図7はルチルとアナターゼの構造を、 $[\text{TiO}_6]$ 配位八面体の積み重なりとして図示したものである。ルチルの場合、配位八面体は相対する2稜を共有してc軸方向に直線状に連なり、この直鎖同士は頂点共有によって結合している。アナターゼは、各八面体の上側の二つの共有稜と下側の二つの共有稜とが互いに直交するような連結方法をとっている。 TiO_2 について過飽和の溶液中では、溶存 Ti^{4+} 化学種の加水分解を通じて、オール架橋やオキソ架橋によって重合した多核錯体—— TiO_2 の結晶核——が生じる²⁵⁾。上述の結晶構造上の特徴を考慮に入れると、ルチルの結晶核は配位八面体が直鎖状に連なっている多核錯体、アナターゼの結晶核は非直鎖状の連結方法をとる多核錯体と推定される。

ここで F^- を含む溶液中での TiO_2 の核生成過程について想像をたくましくしてみよう。4価のIV A族金属は典型的なハード塩基であって²⁶⁾、フッ化物^{27,28)}、硫酸(HSO_4^- , SO_4^{2-})²⁹⁾及びリン酸(H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-})イオンに対し強い親和力をもっている。ルチルを出発物質に用いた実験でアナターゼが生成していることから、ルチル

における Ti-O-Ti 及び $\text{Ti} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Ti}$ 結合は、 F^- を含む溶液に溶解する際、完全に切断されてしま

うとみなして良い。その結果生成するのは、 F^- 、 O^{2-} 、 OH^- 及び H_2O のようなハード塩基を八面体状に配位した Ti^{4+} の単核錯体にはかならない。温度差法による TiO_2 の輸送の方向から判断すると、 TiO_2 の溶解部分モルエンタルピーはフッ化水素酸と NH_4F 溶液の場合負、 KF 溶液の場合正である。この事実は、これら2組のフッ化物溶液中の溶存化学種の組成と構造が、互いにかなり異なることを暗示している。

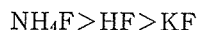
Ti^{4+} の単核フルオロ錯体は過飽和状態での“ゆらぎ”を通じて重合し、構造的にルチルあるいはアナターゼに関連づけられる多核錯体（はい種）を形成する。更に重合が進行すると、多核錯体はルチルまたはアナターゼの結晶核にまで肥大する。こうして生成した結晶核の骨組みにしたがって、三次元の結晶格子が秩序正しく組み立てられていくのである。

母液中のリン酸イオンはアナターゼの生成を促進する（あるいはルチルの生成を妨げる）作用をもつ。フッ化物の溶液に対し十分量のリン酸イオンを添加すれば、溶存 Ti^{4+} は必然的にフッ化物イオンとの混合配位子錯体を形成するであろう。この場合、 Ti^{4+} に配位しているリン酸イオンがアナターゼの選択的な結晶化において、決定的な役割を演じるのである。 $NH_4F-(NH_4)_2HPO_4$ 溶液からは、アナターゼと共に結晶質のリン酸チタンが析出した。この結果は Ti^{4+} とリン酸イオンとの強い錯形成を物語っている。これと関連して、最近 Duncan と Richards³⁰⁾ は、 Ti^{4+} の配位圏内に存在する硫酸イオンが Ti^{4+} の加水分解速度を抑制する作用をもつことを指摘した。

空気あるいは水蒸気と接触している金属酸化物は、普通水酸基の単分子層で覆われている^{31,32)}。 TiO_2 表面上の水酸基は両性を示す。そのうち塩基性水酸基は酸性あるいは中性溶液中で、フッ化物、硫酸及びリン酸イオンのような異種陰イオンによって容易に置換される^{31,32)}。水熱条件下においても、上記の異種陰イオンはルチルとアナターゼの結晶（核）表面に化学吸着していると断定してよからう。

F^- と O^{2-} のイオン半径及び電気陰性度は非常に似通っている。したがって、 F^- は結晶成長過程において、 TiO_2 表面のかなりの部分に付着す

るばかりでなく、その結晶格子にたやすく取り込まれる。表1と図5から明らかなように、3種のフッ化物溶液（約 2 mol dm^{-3} ）中で結晶化した TiO_2 のフッ素含量は次の順序に減少した。



$KF-K_2HPO_4$ 溶液中で成長したアナターゼは KF 溶液中で得られたルチルと比較し、非常にわずかの F^- しか含んでいない。またアナターゼ中に取り込まれたリン酸イオンは、定量困難なほど微量だった。成長途上のアナターゼの固・液界面において、リン酸イオンの吸着と脱着が容易に起こることを、上述の事実は間接的に証拠立てている。

Ti^{4+} に対する親和力の強い陰イオンの濃度が増加するにつれて、結晶（核）表面に対する陰イオンの吸着量も増加するに違いない。過飽和溶液中での単核 Ti^{4+} 錯体の加水分解によって TiO_2 の結晶核が生成する際、 Ti^{4+} と結合していた異種陰イオンの一部は結晶核の表面に残留し、残りは水相へ放出される。これらの配位子の結合様式と錯形成の度合はルチルとアナターゼの相対核生成速度を大きく変動させ、結果として結晶核及びマクロな結晶の構造を決定することになる。

他方、 Ti^{4+} に対する錯形成能の低い ClO_4^- 、 NO_3^- 及び Cl^- は TiO_2 の表面にほとんど吸着しない。したがって過塩素酸、硝酸、塩酸中では、陰イオンとして O^{2-} と OH^- しか含まない、ルチル類似の構造をもつ多核錯体が生成するはずである。

水相における自由分子（イオン）と結晶核との間の自由エネルギー差 ΔG は、結晶核生成に伴う過剰表面エネルギー ΔG_s と過剰体積エネルギー ΔG_v の和で表わせる³³⁾。

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v$$

フッ化物、硫酸、リン酸イオンの化学吸着の結果として、アナターゼ核の ΔG_s がルチル核の ΔG_s と比べかなり小さくなると仮定すると、アナターゼの臨界核がルチルの臨界核よりも熱力学的に安定となる可能性が出てくる。言い換えれば、結晶核のような極端に比表面積の大きい微細粒子における両相の相対安定度は、マクロな結晶の場合と逆転してしまうということである。 0.5 mol dm^{-3} 以上の濃度の硫酸とフッ化水素酸、リン酸イオンを添加したフッ化物溶液中でのアナターゼの準安

定な結晶化は、硫酸、フッ化物あるいはリン酸イオンによるアナターゼ核の顕著な安定化を忠実に反映していることは疑う余地がない。KF 溶液に Na_2SO_4 を添加してもルチルしか生成しなかった。これは硫酸イオンの錯形成能はフッ化物イオンの錯形成能よりだいぶ低いので、硫酸イオンがフッ化物イオンに打勝って Ti^{4+} に配位するのは困難なためであろう。

異種陰イオンによるアナターゼ核安定化の傍証を固める上で、硫酸、フッ化物及びリン酸イオンを吸着しているアナターゼは、純粋なアナターゼよりはるかにルチルへ転移しにくいことも見逃せない事実である^{34,35)}。この相転移の際、ルチルはアナターゼ粒子の表面で核生成した後、その内部へ向かって広がっていくとされている³⁶⁾。したがって、表面の Ti^{4+} と異種陰イオンとの錯形成が、アナターゼの表面をルチルへの転移に対して安定化していると解釈して差し支えない。

以上提案したモデルでは、ルチルとアナターゼの生成比は両者の核生成の相対速度によっておおむね決定されると、暗黙のうちに仮定している。実際、 9 mol dm^{-3} もの濃厚な硫酸¹³⁾やフッ化水素酸²⁾中でさえ、ルチルの結晶成長は非常にスムーズに進行するのである。

2.1.6 結論及び今後に残された問題

(1) 結論

(イ) 無定形チタン酸を 350°C 、 49 MPa において種々の濃度の無機酸で処理するときの TiO_2 の結晶化挙動は酸の種類に依存し、二つの相異なるグループに分かれる。すなわち、酸濃度が増加するにつれて、 TiO_2 の析出相は、過塩素酸、硝酸、塩酸中ではアナターゼからルチルへと変化するのに対し、硫酸、フッ化水素酸中ではアナターゼ→ルチル→アナターゼの順序で移り変わっていく。

(ロ) 非常に希薄な酸濃度領域において得られたアナターゼは凝縮系での結晶化を通じて生成したものであるが、 50 mol m^{-3} 以上の濃度の無機酸中では TiO_2 は溶解・析出機構によって結晶化する。

(ハ) $1.7\sim 9.5 \text{ mol dm}^{-3}$ のフッ化水素酸を鉍化剤溶液に用いれば、ルチル及びアナターゼの結晶を $360\sim 560^\circ\text{C}$ において温度差法によって合成できる。この際、反応温度が低く、酸濃度が高いほ

ど、アナターゼ相が析出しやすくなる。

(ニ) KF 及び NH_4F 溶液からはルチルしか析出しないが、同じ溶液に K_2HPO_4 や $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ のようなリン酸塩を添加すると、アナターゼが容易に結晶化する。

(ホ) F^- を含む鉍化剤溶液中で晶出した TiO_2 は多かれ少なかれ F^- を共沈しており、電気的中性を維持するために Ti^{4+} の一部は Ti^{3+} に還元されている。フッ素含量が多いほど、結晶の呈する色（青ないし黒）は濃くなる。

(ヘ) 多量のフッ化物、硫酸及びリン酸イオンの存在下におけるアナターゼの生成は、これらの陰イオンが TiO_2 の結晶核表面に対し配位する結果、アナターゼの結晶核がルチルの結晶核と比較して相対的に安定となることに起因する。

(2) 今後に残された問題

後述する TiO_2 の気相成長 (2.3) と水熱合成 (2.1) の研究を通じて、これまで明確に気付かれていなかった重要な事実を明らかにすることができた。すなわち、アナターゼ→ルチル転移を妨害する金属イオン (Al^{3+}) 及び陰イオン（フッ化物、硫酸、リン酸イオン）は、例外なくアナターゼを選択的に結晶化させる能力をもつということである。アナターゼの結晶化におけるこれらの異種イオンの働きが単にアナターゼ（核）の転移を防止することだとは到底思えない。しかし、2.1 と 2.3 で提出したシナリオ——異種共存イオンの取り込みあるいは付着に伴うアナターゼ核の相対的な安定化——は、まだ推測の域を脱しているとは言い難い。高温の気相中あるいは高温・高圧の水溶液中の核生成という、か酷な条件のもとでの複雑な現象を解析し、筆者の考えを実証する方法（手段）は今のところ見当たらないことを最後に申し添えておく。

参考文献

- 1) F. Izumi and Y. Fujiki: Bull. Chem. Soc. Jpn., **49** 709 (1979).
- 2) F. Izumi: Bull. Chem. Soc. Jpn., **51** 1771 (1978).
- 3) 泉 富士夫: 現代化学, No. 93 22 (1978).
- 4) L. Pauling: J. Am. Chem. Soc., **51** 1010 (1929).
- 5) A. Navrotsky and O. J. Kleppa: J. Am. Ce-

- ram. Soc., **50** 626 (1967).
- 6) R. D. Shannon and J. A. Pask: J. Am. Ceram. Soc., **48** 391 (1965).
- 7) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Titan (Verlag Chemie, 1951) pp. 226-231.
- 8) I. Keesmann: Z. Anorg. Allg. Chem., **346** 30 (1966).
- 9) E. Schwarzmann and K.-H. Ognibeni: Z. Naturforsch., Teil B, **29** 435 (1974).
- 10) E. F. Osborn: J. Am. Ceram. Soc., **36** 147 (1953).
- 11) F. Dachille, P. Y. Simons and R. Roy: Am. Mineral., **53** 1929 (1968).
- 12) A. Matthews: Am. Mineral., **61** 419 (1976).
- 13) M. L. Harvill and R. Roy: Crystal Growth, Ed. H. S. Peiser (Pergamon Press, 1967) p. 563.
- 14) V. A. Kuznetsov: J. Cryst. Growth, **3**, **4** 405 (1968).
- 15) M. Passaret, Y. Toudic, A. Regreny, R. Aumont and J. F. Bayon, J. Cryst. Growth, **13**, **14** 524 (1972).
- 16) A. L. Boettcher and D. M. Kerrick: Research Techniques for High Pressure and High Temperature, Ed. G. C. Ulmer (Springer-Verlag, 1971) p. 179.
- 17) R. A. Spurr and H. Myers: Anal. Chem., **29** 760 (1957).
- 18) 橋谷 博, 吉田秀世, 武藤 博: 分析化学, **16** 44 (1967).
- 19) V. A. Kuznetsov and V. V. Panteleev: Kristallografiya, **10** 445 (1965).
- 20) B. L. Chamberland and A. W. Sleight: Solid State Commun., **5** 765 (1967).
- 21) B. L. Chamberland, A. W. Sleight and W. H. Cloud: J. Solid State Chem., **2** 49 (1970).
- 22) V. A. Kuznetsov: Crystallization Process under Hydrothermal Conditions, Ed. A. N. Lobachev (Consultants Bureau, 1973) p. 43.
- 23) P. Hartman: Crystal Growth: An Introduction, Ed. P. Hartman (North-Holland Publishing Co., 1973) p. 398.
- 24) C. Palache, H. Berman and C. Frondel: Dana's System of Mineralogy, 7th ed., Vol. 1 (John Wiley, 1963) p. 583.
- 25) W. スタム, J. J. モーガン: 一般水質化学, 安部喜也, 半谷高久訳 (共立, 1974) p. 229.
- 26) R. G. Pearson: J. Chem. Educ., **45** 581 and 643 (1968).
- 27) V. Caglioti, L. Ciavatta and A. Liberti: J. Inorg. Nucl. Chem., **15** 115 (1960).
- 28) Yu A. Buslaev, D. S. Dyer and R. O. Ragsdale: Inorg. Chem., **6** 2208 (1967).
- 29) J. Beukenkamp and K. D. Herrington: J. Am. Chem. Soc., **82** 3025 (1960).
- 30) J. F. Duncan and R. G. Richards: N. Z. J. Sci., **19** 171, 179 and 185 (1976).
- 31) H. P. Boehm: Angew. Chem., **78** 617 (1966).
- 32) H. P. Boehm: Discuss. Faraday Soc., **52** 264 (1971).
- 33) 桐山良一: 化学総説, No. 9, 日本化学会編 (東京大学出版, 1975) p. 61.
- 34) H. Knoll and U. Kühnhold: Naturwissenschaften, **44** 394 (1957).
- 35) C. N. R. Rao, A. Turner and J. M. Honig: J. Phys. Chem. Solids, **11** 173 (1959).
- 36) R. D. Shannon and J. A. Pask: Am. Mineral., **49** 1707 (1964).

2.2 酸素分圧制御下におけるアナターゼの水熱合成と相転移¹⁾

2.2.1 緒言

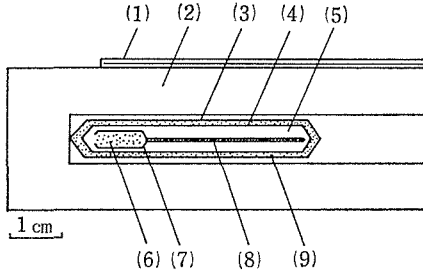
TiO₂ 多形相の中でアナターゼ及びブルーカイトはルチルに対して準安定相であることを5.1章で確立しているが、これら準安定相の合成、特に単結晶の育成には安定化剤が重要な役割を果たしている。本報では水熱条件下でアナターゼ単結晶を溶解-析出反応で育成する場合に安定化剤の他に酸素分圧を制御するといかなる影響が出現するかを検討しようとした。例えば Osborn (1953)¹⁾ は水熱条件下でアナターゼの生成領域が圧力依存性を示すこと、また大気圧下ではアナターゼ→ルチルへの転移温度及び転移速度が酸素分圧（または還元雰囲気）に著しく影響を受ける^{2,3)} ことが知られている。このような現象から合成の中で酸素分圧を一つの要因として取り上げると共に、水熱条件下で固体酸素緩衝剤の有効性を検討することを目的とした。

2.2.2 実験方法

出発原料 TiO₂ はチタン (IV) テトライソプロポキシド Ti[OCH(CH₃)₂]₄ を加水分解して得た

表2 固体緩衝剤及び水の解離反応と平衡酸素分圧

解 離 反 応	50°C—530°Cでの PO_2
(NNO) $2\text{NiO} \rightleftharpoons 2\text{Ni} + \text{O}_2$	10^{-25} — 10^{-22} (atm)
(HM) $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	10^{-20} — 10^{-16} (atm)
(H_2O) $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	10^{-8} — 10^{-7} (atm)



(1)熱電対 (2)圧力容器 (3)Au 大カプセル
 (4)Ptカプセル (5)10%KF+2.5% K_2HPO_4 水溶液
 (6) TiO_2 非晶質体 (7)Au小カプセル (8)支持棒
 (9)酸素緩衝剤

図8 圧力容器内部の三重カプセルの組合せ状態

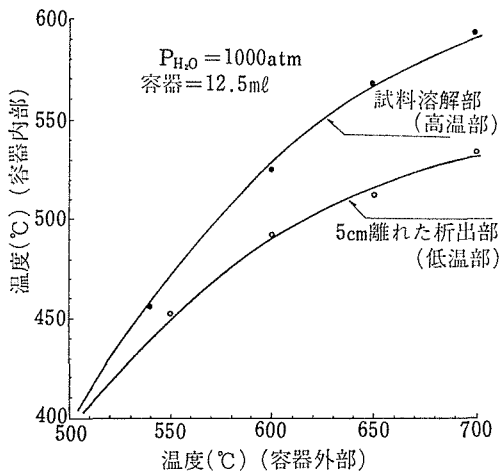


図9 温度補正曲線

非晶質 TiO_2 水和物を使用し、単結晶育成溶媒は10%KFと2.5% K_2HPO_4 の混合水溶液を用いた。前者のKFは溶媒^{4,5,6)}、後者の K_2HPO_4 はリン酸イオンを安定化剤⁹⁾に利用している。酸素分圧(PO_2)制御法は固体酸素緩衝剤を用いたEugster(1957)⁸⁾方式を採用して検討した。実験に使用した緩衝剤とその解離反応を表2に示す。

高压容器は内容積12.5 mlのコーンシール型で図8に示すような組合せからなり、金の大小カプセルの他に H^+ イオン拡散材として白金カプセルを用いた三重カプセル方式を使用した。温度はあらかじめ熱電対を内部に挿入し、外部と同時に測定した補正曲線を用いて、実際の外部測温から補正した(図9)。図4の単結晶育成反応では温度差を用いた溶解-析出反応のため析出部の温度を記載し、その他の実験では温度差がないため高温部の温度を用いている。

2.2.3 酸素緩衝剤の有効性⁹⁾

酸素緩衝剤の有効性を検討した実験結果を表3に示す、この実験は単結晶育成の場合と異なり白金と金の二重カプセルで長さも短い。反応結果は図10の酸素緩衝剤の解離平衡曲線が示す PO_2 -T状態図から有効性を判断することができる。 H_2O 解離平衡が成り立っていれば Fe_3O_4 はすべて Fe_2O_3 に酸化されなければならないが、590°C、312時間でも Fe_3O_4 が残っており平衡からのずれが大き過ぎて問題が残る。 Fe_2O_3 - Fe_3O_4 系では比較的良好に成り立つ、 H_2O 以外の溶媒では反応に長時間が必要である。Ni-NiO系では溶媒に H_2O を用いれば問題はないが、それ以外では溶媒の影響が認められる。 Fe_3O_4 -Fe系では表2の結果から判断すると反応がまだ平衡に達していないので問題が残るが、多分、もっと長時間反応させれば平衡が成り立つと思われる。

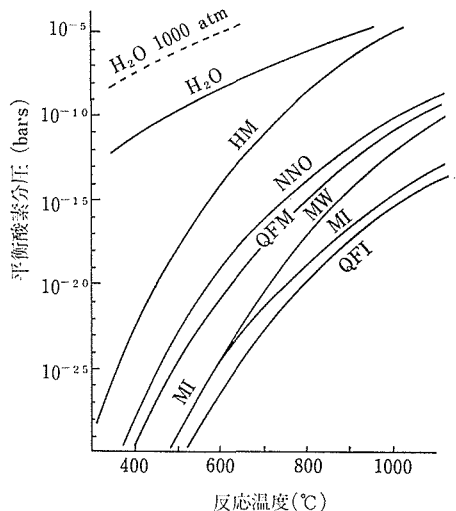


図10 固体酸素緩衝剤の解離平衡曲線

表3 固体酸素緩衝剤の有効性

緩 衝 剤	反 応 容 器	溶 媒	圧 力 (atm)	温 度 (°C)	反 応*	期 間 (時間)
H ₂ O 系	Pt	H ₂ O	1000	530	He→He	312
	"	"	"	"	Mg→Mg>He	312 △
	"	"	"	590	Mg→Mg>He	312 △
	70% Ag・Pd	"	"	630	Mg→Mg	240 △
HM 系	Au-Pt	H ₂ O	1000	530	He→He≫Mg	288
	"	{ 10%KF 2.5%K ₂ HPO ₄	"	"	He→He	288 △
	"	"	"	"	He→Mg≫He	672
	Au-70% Ag・Pd	"	"	"	He→He≫Mg	432
NNO 系	Au-pt	H ₂ O	1000	530	Ni→NiO≫Ni	288
	"	"	"	"	He→Mg	384
	"	{ 10%KF 2.5%K ₂ HPO ₄	"	"	He→Mg	336
	"	"	"	"	NiO→NiO	288 △
	"	"	"	"	NiO→NiO	672 △
	Au-70% Ag・Pd	"	"	"	NiO→NiO≫Ni	432
MI 系	Au-Pt	H ₂ O	1000	530	NiO→Ni≫NiO	384 △
	"	H ₂ O	"	"	Mg→Mg	336 △

* He : Fe₂O₃, Mg : Fe₃O₄, △ : 緩衝系の平衡酸素分圧を満足していない。

相対的には明らかに緩衝剤の効果が現れており、HM 系及び NNO 系では比較的よく成り立なことが判明した。Pt の代りに 70% Ag・30% Pd の合金を使用して比較したが、Pt と特に大きな相違は認められなかった。

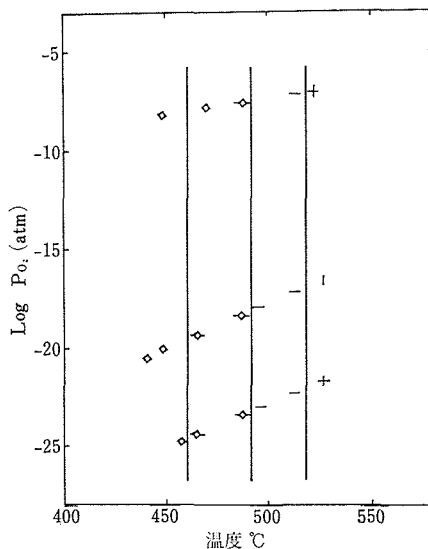
2.2.4 アナターゼ単結晶の育成⁹⁾

TiO₂・nH₂O-KF-K₂HPO₄-H₂O 系 水 熱 反 応 の 結果を図11に示す。合成相としてはアナターゼ、チタン酸カリウム(K₂Ti₆O₁₃)、ルチルであり、それらの生成領域は低温から高温側に向かってアナターゼ単独相、アナターゼと K₂Ti₆O₁₃ の共生相、K₂Ti₆O₁₃ 単独相、K₂Ti₆O₁₃ とルチルの共生相に大別される。非常に重要なことは各生成相領域の境界が PO₂ 軸に平行して傾斜しないことである。これは温度依存性を強く示すが PO₂ 依存性のほとんどないことを意味する。アナターゼは 460°C 以下で単独相単結晶を育成することができる。

次にこれら生成相の温度依存性を構造的にみると低温から高温側に向かって図12に示すように、c 軸に沿う TiO₆ 八面体の連結様式がより真直な方向へ変化する傾向を示す。

アナターゼ単結晶は基本的には {101} と {103}

面からなる両錐形である(図13(a))。天然で良く知られている {111} 錐面は出現することがない。色は単独相領域の結晶で無色から淡黄色、K₂Ti₆



◇: アナターゼ, - : K₂Ti₆O₁₃, | : ルチル

図11 TiO₂-KF-K₂HPO₄ 系の温度-PO₂ に対する関係図

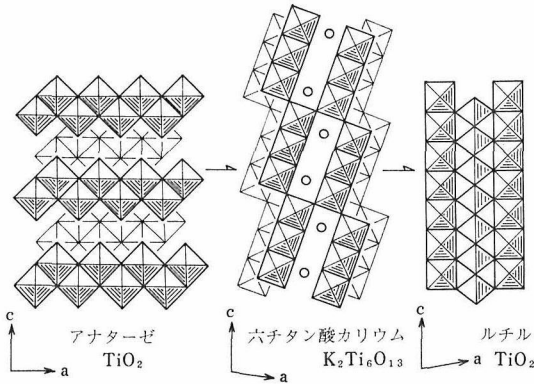


図12 図11の中の生成相の低温から高温側へ向かう結晶構造の変化

表4 種々酸素緩衝剤を用いて育成したアナターゼの格子定数変化

	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	$\rho(\text{g/cm}^3)$
H ₂ O600	3.7864(5)	9.509(2)	136.335	3.892
H ₂ O550	3.7863(4)	9.514(1)	136.396	3.890
HM600	3.7865(7)	9.511(3)	136.374	3.891
HN540	3.781(3)	9.527(8)	136.231	3.895
NN0600	3.785(1)	9.507(4)	136.212	3.895
NN0560	3.785(2)	9.521(5)	136.421	3.889

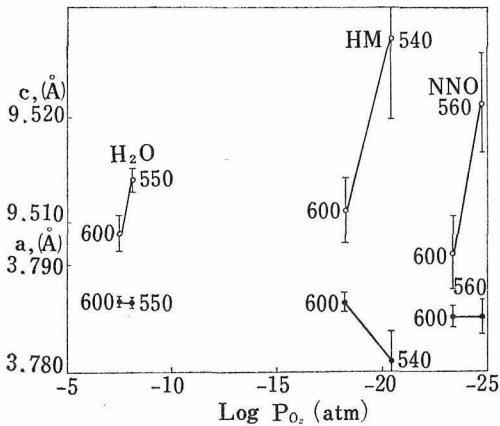


図14 アナターゼの Po_2 合成条件と格子定数の変化

O_{13} と共生する領域では帯淡青色である．見掛けの色も Po_2 より温度依存性を示す．

$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ は単斜晶系に属し，無色の針状結晶で b 軸方向に伸長している．ルチル単結晶は Po_2 が小さいほど帯黄色板状を呈し， Po_2 が高いほど帯淡青色から黒色の短柱状となり Po_2 の影響が最も

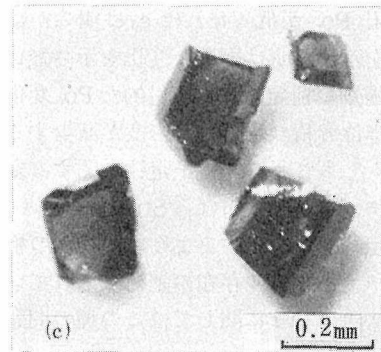
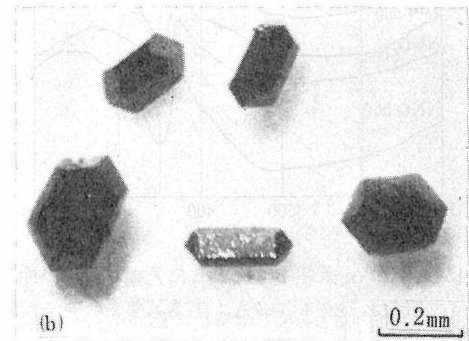
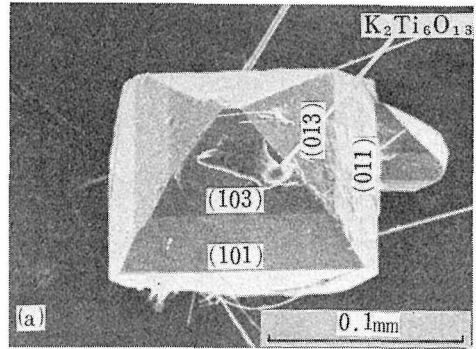


図13 種々 Po_2 条件下で育成したアナターゼ及びルチル単結晶：(a)NNO系，470℃，14日間で合成したアナターゼ単結晶（淡青色），(b)HM系，600℃，12日間で合成したルチル単結晶（黒色），(c)NNO系，600℃，12日間で合成したルチル単結晶（淡青色）。

顕著である．ルチルの晶相は $\{100\}$ ， $\{110\}$ ， $\{111\}$ 面からなる（図13(b)）。

種々 Po_2 条件下で育成したアナターゼ単結晶の格子定数を表4に示す．図14は表3の中で緩衝剤の解離平衡が成り立っているとして示した Po_2 と格子定数の変化である．これから個々の緩衝剤の温度に対する Po_2 の相対的な変化からみると，少

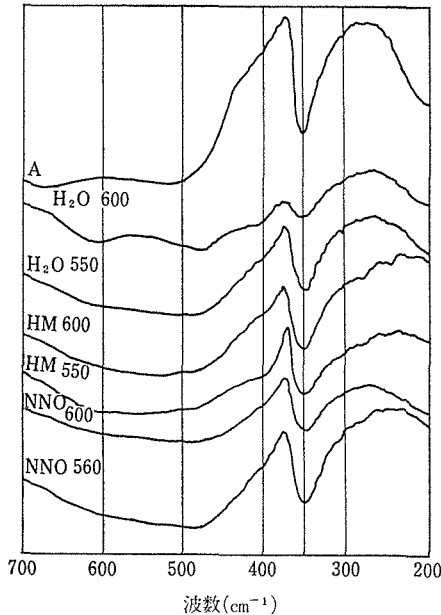


図15 種々 Po_2 条件下で合成したアナターゼの赤外吸収スペクトル (A:工業試薬アナターゼ)

なくとも Po_2 が低くなれば c_0 は明らかに増大する傾向を示す。 a_0 は顕著な変化を示さない。全体的に緩衝剤の種類による相対的な Po_2 変化からみると、単位容積は増大し、密度が減少する傾向にある。もしもこれらの格子定数に関する変化の傾向がルチルであるならば Straumanis ら (1961) や shannon が指摘するように、酸素の格子欠損と間隙チタン(III)の存在の証拠とされている。しかし、アナターゼに関してはこの種の問題は不明

である。

次に、合成したアナターゼの IR スペクトルを $200\text{ cm}^{-1} \sim 700\text{ cm}^{-1}$ の範囲内で測定した。その結果を図15に示す。 350 cm^{-1} の Ti-O 変角振動に帰属される吸収帯は Po_2 変化に対して全く変動しないが、 490 cm^{-1} 付近の伸縮振動に帰属される吸収帯はそれほど顕著ではないが、少くとも市販のアナターゼと比較して、水熱条件下で育成したものは低波数側へ大きく移行する。

2.2.5 水熱条件下でアナターゼの相転移

酸素緩衝剤の有効性の検討結果、また、今後詳細に検討すべき問題が残されているが、 Fe_2O_3 - Fe_3O_4 系及び Ni-NiO 系緩衝剤では比較的解離平衡が良く成り立ち有効であることを述べた。その結果に基づいて上記2種類の緩衝系を中心にして、 H_2O 緩衝系の場合と比較しながらアナターゼのルチルへの相転移現象に対する Po_2 制御の影響を調べた。本実験の出発物質には非晶質 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を用いたが、これは脱水反応だけで簡単にアナターゼに結晶化し水熱条件下では 300°C 、3時間以上でアナターゼに結晶化している。溶媒にはすべて Po_2 制御に問題の少ない H_2O を用いてこれに 2.5% K_2HPO_4 の安定化剤を添加したものと、無添加の2種類の出発物質について転移速度と Po_2 制御の相関性を調べた。その結果を図16に示す。表2で示したように300時間以上では有効に Po_2 が作用しているとして1000時間までの測定結果から次のことが結論できる。安定化した

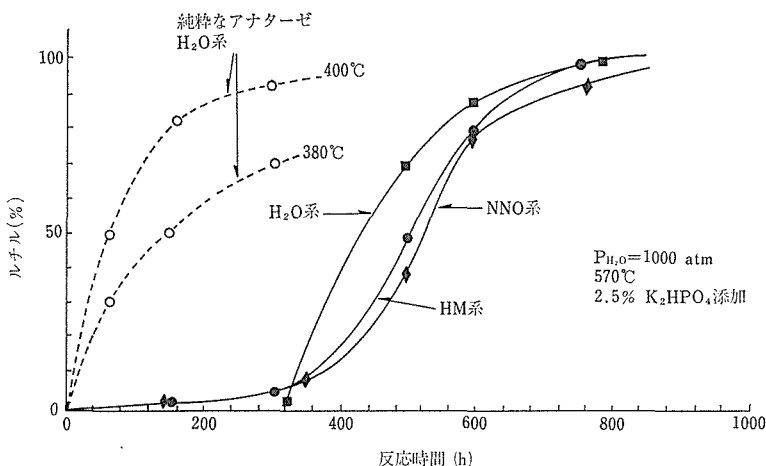


図16 Po_2 制御水熱条件下のアナターゼ→ルチル相転移曲線

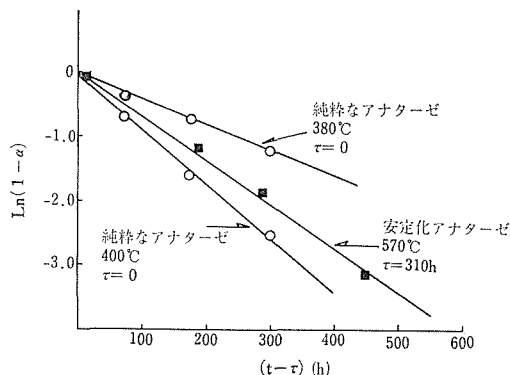


図17 図16中の純粋なアナターゼ及び K_2HPO_4 安定化アナターゼ相転移に対する $\ln(1-\alpha)$ 対 t の相関性

アナターゼの転移は H_2O の緩衝系の場合に反応誘導時間を必要とするが、HM 系及び NNO 系では誘導時間を必要としない。前者の場合、 $570^\circ C$ 、 1000 atm で約 310 時間の誘導時間が必要であった。もちろん、安定化しない純粋なアナターゼは図 9 で示すように誘導時間は必要でない。

次に安定化しない純粋なアナターゼと安定化アナターゼの転移の速度式を検討した。その結果次の Avrami モデル式¹¹⁾に良く適応することが判明した。Avrami 式については 5 章と重複するのでここでは簡単にとどめる。

$$\alpha = 1 - e^{-bt^n} \dots\dots\dots (1)$$

$$\ln(1-\alpha) = -bt^n \dots\dots\dots (2)$$

$$\ln\{-\ln(1-\alpha)\} = \ln b + n \ln t \dots\dots\dots (3)$$

ここで α は時間 t に対する転移率、 b と n は定数である。 $n=1$ の場合が一次式となり、この場合に b は速度定数に相等する。

まず、 H_2O 緩衝系の場合で純粋なアナターゼの転移については図 17 で示すように (2) 式の $\ln(1-\alpha)$ 対 t で直線性を示すことから $n=1$ の一次式に適応することがわかる。 $380^\circ C$ と $400^\circ C$ の測定結果からアレニウスプロットで求めた大体の活性化エネルギーは 50.7 kcal/mol であった。この値は 5 章で述べるように同じ出発試料を用いた固相転移の場合のそれにほとんど近い。安定化アナターゼの転移についても誘導時間を考慮すれば図 10 に示すように $n=1$ の一次式で説明できる。この場合の上記(1)式は次のようになる。

$$\alpha = 1 - e^{-b(t-\tau)n} \dots\dots\dots (4)$$

ここで τ は誘導時間である。

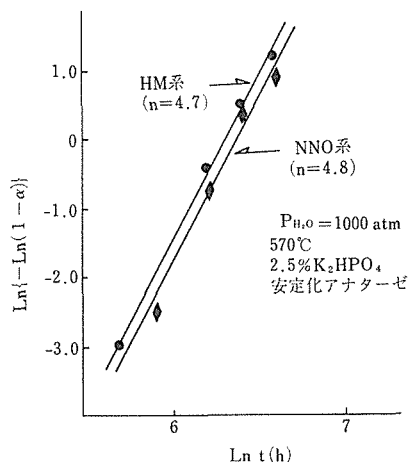


図18 図16中の純粋なアナターゼ及び K_2HPO_4 で安定化したアナターゼの相転移に対する PO_2 の相違と $\ln\{-\ln(1-\alpha)\}$ 対 $\ln t$ の相関性

一方、HM 及び NNO 緩衝系で PO_2 を制御した安定化アナターゼの転移速度は $n \neq 1$ の場合に適応する。この場合は (3) 式で示すように $\ln\{-\ln(1-\alpha)\}$ 対 $\ln t$ の相関性が直線となる。それを図 18 に示す。もちろん $n=1$ でもこの相関性は満足されて直線となる。この直線の勾配より求めた n の値は $n > 4$ となる。Avrami 式の n と b の解釈は複雑で無拡散転移（実際には拡散も伴うが）を仮定すれば $n=1$ の場合は出発時の核形成と粒子境界における連続的な核形成が律速的な役割を示し、新相の成長は速いことが考察される。 $n \neq 1$ の場合は速度因子 b の内容も種々要因を含み複雑になる。 $n > 4$ では核形成速度は一定でなく増加する傾向を示す。このことは図 9 の S 字形曲線の特異性に現われている。

反応速度式だけから律速段階を決定することはできないが、この章では PO_2 制御の有効性がアナターゼ相転移の速度式の内容の相違として観測されたことは有意義である。安定化アナターゼに対し PO_2 の低下に伴い誘導期間を必要としなくなることは酸素の格子欠損等が関与し反応を促進するためであろう。

次に、水熱条件下では固相反応転移か溶解-析出反応転移かの問題がある。Matthews(1976)¹²⁾ は水熱条件下で非晶質 $TiO_2 \rightarrow$ アナターゼ $\rightarrow$ ルチル転移を研究し、アナターゼの結晶化は固相反応

であるが、アナターゼ→ルチル転移は溶解-析出反応であると結論した。本実験で安定化剤を用いたで系は転移温度が高く、反応温度 570°C は図11の温度領域と比較すると溶解-析出によるルチルの生成領域である。しかし、この場合にも溶媒が能力の低い H_2O であるため溶解-析出反応の確かな寄与は不明である。Matthews の結果によれば H_2O 溶媒の場合に非晶質 TiO_2 は 500°C, 216 時間では溶解せず、600°C, 264 時間で10%溶解-析出している。

一方、転移の速度式から検討すると、最も一般的な固相転移の速度式に従い、活性化エネルギーも固相転移のそれとほとんど同じであることは固相転移としても説明が可能である。しかし、速度式の内容は n 値が異なることから両反応で確かに違っているが、これは環境条件の大きな相違があるためで溶解-析出反応を一義的に決定することはできない。

2.2.6 結論及び今後に残された問題

(1) 結論

(イ) Fe_2O_3 - Fe_3O_4 系及び Ni - NiO 系固体酸素緩衝剤は解離平衡が成立しやすい。水以外の溶媒は長時間を要する。

(ロ) 非晶質 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と KF - K_2HPO_4 系溶媒との水熱反応は温度だけに依存し、 Po_2 変化に無関係であった。低温から高温側に向ってアナターゼ→ $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ →ルチルの各相の生成領域を形成する。

(ハ) アナターゼ単結晶の色及び形態は酸素分圧の影響をほとんど受けないが、ルチルは敏感に受ける。

(ニ) アナターゼの格子定数は酸素分圧の低下に伴い c_0 は増大するが a_0 はほとんど変化しない。

(ホ) 水熱条件下のアナターゼ→ルチル相転移は H_2O の解離平衡酸素圧下と固体酸素緩衝剤の作用下では速度式の内容が異なる。

(ヘ) 水熱条件下 1000 atm での純粋なアナターゼ→ルチル相転移の活性化エネルギーは大略 51 kcal/mol であった。

(2) 今後に残された問題

(イ) 固体酸素緩衝剤による Po_2 制御の有効性の問題は H_2O 以外の溶媒では平衡酸素圧に達するまでの挙動が種々溶媒について種々要因により異

なるので詳細な検討が必要である。

(ロ) 水熱条件下でアナターゼからルチルへの相転移に関して Po_2 制御の影響が速度式の上で差が認められたがアナターゼの合成に関してはほとんど影響が認められなかった、現時点ではルチルに比較して Ti の価数変動及び組成変動が Po_2 変化に対して安定なためと推定されるが、今後の詳細な検討よりアナターゼの特性として明らかにされるであろう。

参 考 文 献

- 1) E. F. Osborn: J. Am. Ceram. Soc., **36**-5 147 (1953).
- 2) R. D. Shannon: J. Appl. Phys., **35**-11 3414 (1964).
- 3) E. F. Heald and C. W. Weiss: Am. Miner., **57** 10 (1972).
- 4) V. A. Kuznetsov and V. V. Panteleev: Soviet Phys.-Crystallogr., **10** 3 369 (1965).
- 5) V. A. Kuznetsov: J. Cryst. Growth, **3** & **4** 405 (1968).
- 6) F. Izumi and Y. Fujiki: Bull. Chem. Soc. Japan, **49** 3 709 (1976).
- 7) C. N. R. Rao, A. Turner and J. M. Honing: J. Phys. Chem. Solids, **11** 173 (1959).
- 8) H. P. Eugster: J. Chem. Phys., **26** 1760 (1957).
- 9) 大塚芳郎・藤木良規: 鉱物学会年会予稿集, 42 (1976), 大塚芳郎・藤木良規・鈴木淑夫: 鉱物学会年会予稿集, 134 (1978).
- 10) M. E. Straumanis, T. Ejima and W. J. James: Acta Cryst., **14** 493 (1961).
- 11) M. Avrami: J. Chem. Phys., **7** 1103 (1939); *ibid.*, **8** 212 (1940).
- 12) A. Matthews: Am. Miner., **61** 419 (1976).

2.3 化学輸送法による酸化チタン(IV)の合成¹⁾

2.3.1 気相からの TiO_2 多形相の生成と不純物効果

気相中の Ti^{4+} 化学種を酸化すると、2 種の TiO_2 の多形(変態)——安定相であるルチルと準安定相であるアナターゼ——が通常生成する。陶山ら^{2,3)} は、 TiCl_4 の気相酸化において、反応系の雰囲気還元性へ向かうにつれて、ルチル形生成率は次第に増加すると報告した。異種物質共存下

での TiO_2 の気相成長に関する文献もいくつか発表されている。Davtyan⁴⁾ は、 TeCl_4 を輸送剤に用いて TiO_2 を化学輸送する際、出発物質に Al_2O_3 を少量添加するとアナターゼの単結晶が合成できることを見いだした。しかし彼の発見はいくつの特許の記述²⁾ と矛盾している。すなわち、いわゆる塩素法で製造される TiO_2 粉末中のルチル形含量は、 AlCl_3 や ZrCl_4 のような異種物質を加えることによって増加すると、後者には述べられているのである。

TiO_2 の多形生成に及ぼす共存 III B 族金属 (Al, Ga, In) の効果を明らかにするのが、本研究の目的である。実験法としては、閉管中での HBr と HCl による TiO_2 の化学輸送を採用した。ハロゲン化水素を輸送剤として用いると、系の雰囲気が還元性になる傾向があるので⁵⁾、アナターゼを安定化する添加剤が存在しない限り、上記の反応系はルチルの生成に有利なはずである。したがってこれらの輸送剤は、III B 族金属の影響でアナターゼが優先的に生成するか否かを調べるには、最適であると思われる。

2.3.2 酸化チタン (IV) の化学輸送とキャラクター化

出発物質としては、レアメタリック社の公称 99.99% のルチル粉末を用いた。 NH_4Br と NH_4Cl は特級試薬をそのまま使用した。

150~350 mg のルチルとハロゲン化アンモニウムを内径約 10 mm、長さ 9.5~12 cm の石英ガラス製アンプルの一端に導入した。カプセル容積 1 cm^3 当りのアンモニウム塩の重量は、 NH_4Br の場合 $6.8\sim 9.8\text{ mg cm}^{-3}$ 、 NH_4Cl の場合 $4.1\sim 4.4\text{ mg cm}^{-3}$ であった。脱気封管した後、2 個の独立なヒーターをもつ水平管状電気炉中でアンプルを加熱した。HBr 及び HCl はそれぞれ NH_4Br と NH_4Cl の熱分解によって、アンプル中で発生する。 TiO_2 は常に高温部 (温度 T_2) から低温部 (温度 T_1) へと輸送された ($\Delta T = T_2 - T_1 \approx 100\text{ K}$)。

輸送反応を開始する前に、析出部に付着した TiO_2 の微粉末を完全に取り除く必要がある。そこで、逆方向、すなわち析出部 (T_2) から充てん部 (T_1) へと、少なくとも 15 時間付着粒子の化学輸送を行った。

析出部で自発的に結晶化した生成物は、X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$) によって同定した。アナターゼの格子定数は、高純度 Si を内部標準として精密測定した d 値から、最小自乗法を用いて計算した。2, 3 の結晶は、日立 HU-11D 電子顕微鏡及び日本電子 JXA-5A 電子プローブ X 線マイクロアナライザー (XMA) で調べた。アナターゼ中の Al 含量は、8-キノリノールによる抽出一分光測光法⁶⁾ により定量した。

表 5 HBr と HCl による TiO_2 の化学輸送

実験 No.	添 加 物 (mol%)	輸 送 剤	$\frac{wV^{-1a})}{\text{mg cm}^{-3}}$	$\frac{T_1}{\text{K}}$	$\frac{T_2}{\text{K}}$	$\frac{wt^{-1b})}{\mu\text{g h}^{-1}}$	生成物 ^{c)}
1		NH_4Br	8.2	1029	1128	810	Ru
2		NH_4Cl	4.1	1023	1127	200	Ru
3	Al_2O_3 (1.0)	NH_4Br	7.7	1023	1132	310	An»Mu
4	Al_2O_3 (3.7)	NH_4Br	8.6	1021	1125	190	An»Mu
5	Al_2O_3 (9.8)	NH_4Br	9.8	1017	1126	220	An»Mu
6	Al_2O_3 (1.0)	NH_4Br	6.8	1073	1175	180	An»Mu
7	Al_2O_3 (1.0)	NH_4Cl	4.4	1028	1133	40	An»Mu
8	Ga_2O_3 (1.0)	NH_4Br	7.9	1025	1133	2.8	An
9	Ga_2O_3 (1.9)	NH_4Br	8.8	1011	1121	11	An
10	Ga_2O_3 (2.1)	NH_4Cl	4.1	1017	1129	4.4	Rn
11	In_2O_3 (1.0)	NH_4Br	8.7	1023	1131	15	An
12	In_2O_3 (1.0)	NH_4Cl	4.1	1020	1125	14	An

a) カプセル 1 cm^3 当りのアンモニウム塩の重量。

b) TiO_2 の輸送速度。

c) Ru: ルチル, An: アナターゼ, Mu: チタンを含むムライト。

2.3.3 IIIB族金属共存下でのルチルとアナターゼの結晶化挙動

化学輸送反応の実験条件と生成物を表5に示す。アナターゼからルチルへの相転移を防ぐために、これらの実験は比較的低温 ($T_1=1011\sim1073$ K, $T_2=1121\sim1175$ K) で行った。

高純度のルチルを出発物質として用いると、輸送剤と無関係に、暗青色ないし暗緑色のルチルが結晶化した。一方、1~9.8 mol% の Al_2O_3 を同じ出発物質に添加した場合には、かっ色を帯びた不透明なアナターゼの結晶が析出した (図19)。こうして得られたアナターゼは半自形ないし自形をもたない、最大6 mm の粒状結晶である。 Al_2O_3 共存の結果として、 TiO_2 の輸送速度はかなり減少した。1270 K で空気加熱することによって、1 mol% の Al_2O_3 を添加して合成したアナターゼは極めてゆっくりとルチルへ転移した (転化率: 35 h 後, 38%; 61 h 後, 61%)。

Al^{3+} は結晶成長過程において、アナターゼの表面にたやすく吸着した後、結晶格子中にその一部が取り込まれた。 $\text{AlK}\alpha$ の固有X線像 (図20) から、 Al^{3+} はアナターゼ中でかなり不均一に分布していることがわかる。実験 No. 3 の生成物は0.19%, No. 5 の生成物は0.30% の Al_2O_3 を含有している。実験 No. 4 で得られたアナターゼの格子定数は、 $a=378.5$ pm, $c=950.8$ pm であった。これらの値は、1 mol% の Al_2O_3 の存在下で合成されたアナターゼの格子定数と非常によく一致している。なお c の値は純粋なアナターゼの値⁷⁾ (951.4 pm) より少し小さいが、 a の値は両者ともほとんど同じだった。

Al_2O_3 を加えずに合成したルチルを粉碎する

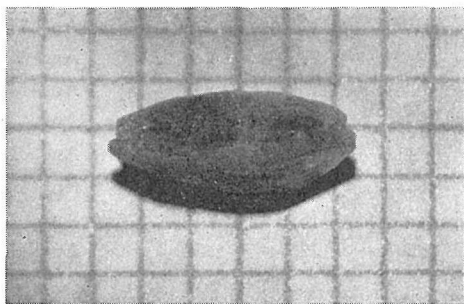


図19 1 mol% の Al_2O_3 を添加して合成したアナターゼ単結晶。1目盛=1 mm

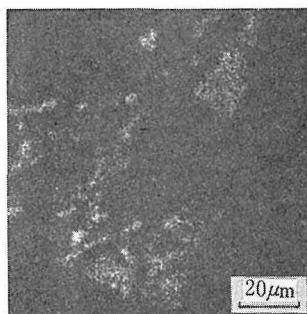


図20 1 mol% の Al_2O_3 を添加して合成したアナターゼ結晶の断面における Al の分布。

と、わずかに緑青色を帯びている。これは、金属過剰の方向へ化学組成が逸脱する際、 Ti^{4+} が一部 Ti^{3+} に還元されるためである^{8,9)}。他方、Al を含むアナターゼを粉碎した試料は、純白であった。これらの観察から、アナターゼ格子中に取り込まれた Al^{3+} は6配位の Ti^{4+} を置換しており、同時に陰イオンの空孔が発生して電気的中性が保たれると推定される^{9,10)}。同じ位置が Ti^{3+} によって占められた場合に、結晶は青ないし黒に着色するのである。

アナターゼに伴って、放射状に集合した針状晶が常にごく少量生成した。これらの結晶はアンプルの内壁ばかりでなく、アナターゼ上にも析出していた (図21)。この副生物はムライト ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) と同形であり、電子顕微鏡観察によれば、斜方晶系の c 軸と平行な方向へ伸長している (図22)。XMA で測定した典型的な化学組成は、 Al_2O_3 , 75.2%; SiO_2 , 21.6%; TiO_2 , 2.3% であった。 Ti^{4+} がその高い陽電荷のために、ムライト

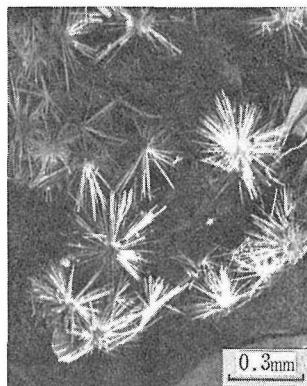


図21 アナターゼの結晶上に析出したムライトの走査型電子顕微鏡写真。

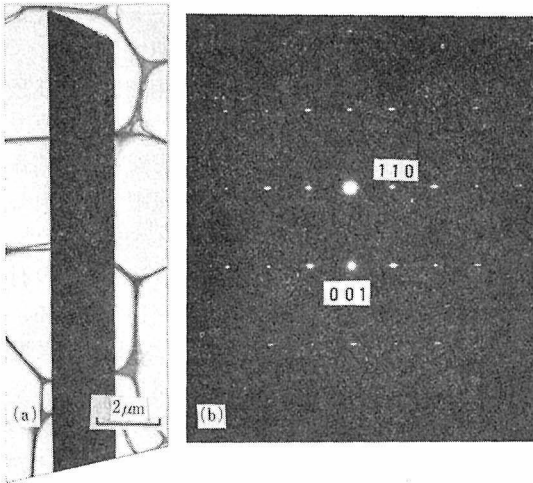


図22 ムライトの針状結晶(a)とその制限視野回折像(b).

によって捕獲されているのは明らかである．6配位をとる傾向の強い Ti^{4+} は、最近傍に6個の O^{2-} をもつ Al^{3+} と一部置換し、その結果 Al^{3+} は電気的中性を保つために4配位のサイトを過剰に占有すると考えられる¹¹⁾． Si^{4+} 格子イオンが、腐食性のハロゲン化物蒸気と石英ガラスとの反応を通じて供給されたのはいうまでもない¹²⁾．

Ga_2O_3 と In_2O_3 もまたアナターゼの結晶化に有効な添加剤だったが、実験 No. 10 において例外的にルチルが生成した． TiO_2 以外の生成物はこれらの実験では観察されなかった． Ga^{3+} と In^{3+} の助けを借りて結晶化したアナターゼの形状と透明度は、Al を含むアナターゼの場合と全く異なっている．前者は {001} 面の発達した、ほとんど透明な板状結晶であり、しばしば双晶を形成していた (図23)．

Al^{3+} と異なり Ga^{3+} 及び In^{3+} は、XMA で検出できる程度には、成長過程でアナターゼ中に取り込まれなかった． Al^{3+} が Ga^{3+} と In^{3+} に比べ、より容易に、かつより大きな自由エネルギーの減少を伴ってアナターゼの結晶格子に入り込めることを、この結果は物語っている． Ga_2O_3 と In_2O_3 の添加によって得られたアナターゼは、 TiO_2 の着色の原因となる Ti^{3+} が事実上存在しないために、青くも黒くもなかった．このことから見て、微量の Ga^{3+} と In^{3+} がアナターゼ格子に侵入し、 Ti^{4+}

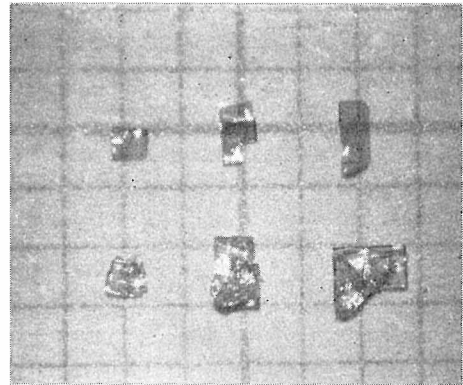


図23 実験 No. 11 で得られたアナターゼの板状結晶．1目盛=1 mm.

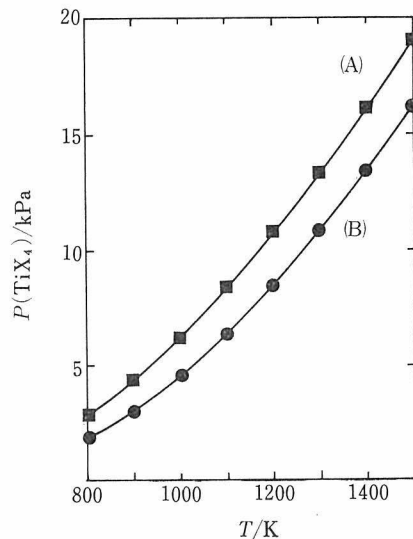


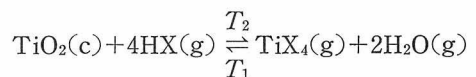
図24 TiBr_4 (A) と TiCl_4 (B) の分圧と温度との関係． $n^0(\text{HX})/V=0.1 \text{ mmol/cm}^3$

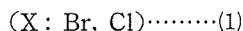
を置換していることは疑う余地がない．

表5に示したように、 Ga_2O_3 と In_2O_3 の添加に伴い、 TiO_2 の輸送速度は1けたないし2けた減少してしまう． Ga^{3+} 及び In^{3+} は、キンクのような活性な成長サイトに化学吸着されることによって、結晶表面上に単分子ステップが広がるのを妨害すると解釈できる．

2.3.4 ルチルとアナターゼの晶出機構

TiO_2 は次の可逆的な吸熱反応に従って、高温部から低温部へと ($T_2 \rightarrow T_1$) 輸送されると考えられる^{8,13)}．





反応(1)に伴う自由エネルギー変化は、生成物と反応物の標準自由エネルギーの差で与えられる。

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_T^\circ(\text{TiX}_4) + 2\Delta G_T^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_T^\circ(\text{rutile}) - 4\Delta G_T^\circ(\text{HX}) \cdots \cdots (2)$$

いま反応系が温度 T において平衡状態にあるとすれば、

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{P(\text{TiX}_4)P(\text{H}_2\text{O})^2}{P(\text{HX})^4} \cdots \cdots (3)$$

ただし K_p は 3 種の気体の分圧で表現した、反応(1)の平衡定数を表わす。反応式(1)から、 TiX_4 と H_2O の化学量論比は明らかに 1:2 であることがわかる。

$$2P(\text{TiX}_4) = P(\text{H}_2\text{O}) \cdots \cdots (4)$$

ハロゲンを含む化学種の物質収支は次式で表わされる。

$$n^0(\text{HX}) = n(\text{HX}) + 4n(\text{TiX}_4)$$

ここで $n^0(\text{HX})$ は反応開始時の HX のモル数、 $n(\text{HX})$ は未反応の HX のモル数、 $n(\text{TiX}_4)$ は TiX_4 のモル数を示す。理想気体の方程式を用いて上式を変形すると、

$$\frac{n^0(\text{HX})}{V} = \frac{P(\text{HX}) + 4P(\text{TiX}_4)}{RT} \cdots \cdots (5)$$

式(2), (3), (4), (5)より

$$\begin{aligned} & 3 \log P(\text{TiX}_4) - 4 \log \left\{ \frac{RTn^0(\text{HX})}{V} - 4P(\text{TiX}_4) \right\} + \log 4 \\ & + \frac{1}{2 \cdot 3026RT} \{ \Delta G_T^\circ(\text{TiX}_4) \\ & + 2\Delta G_T^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_T^\circ(\text{rutile}) \\ & - 4\Delta G_T^\circ(\text{HX}) \} = 0 \cdots \cdots (6) \end{aligned}$$

$n^0(\text{HX})$ 及び T が与えられれば、 $P(\text{TiX}_4)$ の値は、二等分法を用いる電算機プログラムによって式(6)から計算できる。なおこの計算には、参考文献 14) 中の熱化学的データを採用した。 $n^0(\text{HX})/V$ が 0.1 mol cm^{-3} の場合の $P(\text{TiX}_4)$ と T との関係を図24に示す。

HBr による TiO_2 の化学輸送については、これまで全く研究されていないが、 HBr が HCl よりも輸送剤として有効であることを図24は示唆している。表5中の輸送速度のデータは、この予想を裏付けるものである。

III B 族金属の作用によるアナターゼの準安定な結晶化は、次の二つのモデルで説明できよう。

(1) ハロゲン化チタン(IV)の気相酸化の第1段階では、常にアナターゼ構造をもつ結晶核(クラスター)が生成する。アナターゼを安定化する添加剤が存在しない限り、還元雰囲気中ではこれらの結晶核はルチル核へ容易に転移してしまう^{2,3)}。III B 族の金属はアナターゼ核に取り込まれたり付着したりすることによって、この転移を妨げる。

(2) TiO_2 の析出は、アナターゼの核生成で開始されるとは限らない。III B 族金属の添加によってアナターゼが選択的に核生成するのは、これらの金属の取り込み(付着)の結果として、アナターゼ核がルチル核に比べ熱力学的に一層安定となるためである。

III B 族金属の取り込み(付着)によってアナターゼ構造が安定化することが、両者のモデルに共通の前提条件となっている。Rao ら¹⁵⁾ は、アナターゼ→ルチル転移を妨げる効果を Al^{3+} がもつと報告している。事実、すでに述べたように、 Al を含むアナターゼは、1270 K もの高温において極めて徐々にルチルへ転移するに過ぎない。この相転移に及ぼす Ga と In の効果に関する文献は存在しないようであるが、これらの金属もアナターゼを安定化し得ると断定して間違いあるまい。アナターゼ中の Ga 及び In 含量が非常に小さいことは、アナターゼの結晶核が Al^{3+} と比較して Ga^{3+} と In^{3+} を非常にわずかしき含み得ないことを暗示している。 In^{3+} は Ti^{4+} よりだいぶ大きいので(イオン半径: Ti^{4+} , 69 pm; In^{3+} , 88 pm)、ほとんどすべての In^{3+} はアナターゼ核の表面に単に付着しているに過ぎないと想像される。

2.3.5 結論及び今後に残された問題

(1) 結論

(i) 出発物質として高純度の TiO_2 を、輸送剤として HBr 及び HCl を用いると、常にルチル形 TiO_2 が析出する。

(ii) 同じ出発物質に少量の Al_2O_3 , Ga_2O_3 及び In_2O_3 を添加すれば、アナターゼ形 TiO_2 が選択的に結晶化する。

(iv) Ga^{3+} , In^{3+} に比べ、 Al^{3+} はアナターゼの結晶格子にはるかに取り込まれやすい。その結果、 Al^{3+} を含むアナターゼと Ga^{3+} , In^{3+} を含む

アナターゼとは透明度及び形態を異にする。

(二) In_2O_3 及び Ga_2O_3 の添加に伴い, TiO_2 の結晶成長速度は著しく減少する。

(2) 今後に残された問題

本研究によって, 核生成及び結晶成長過程においてⅢB族金属がアナターゼの構造を何らかの作用によって安定化していることが確立された。前節で述べたアナターゼの準安定な析出に関する二つの仮説のいずれが妥当であるかを実験的に決定するのは, 適当な実験方法(手段)が見当たらない以上, 極度に困難なことである。またⅢB族の金属がアナターゼの安定化においてどのような役割を果たすかについて, 現時点ではほとんど解明されていない。これらの異種金属をドーブしたアナターゼの相転移挙動と格子欠陥を詳しく研究することが, 今後の課題として残されている。

参考文献

- 1) F. Izumi, H. Kodama and A. Ono: J. Cryst. Growth, **47** 139 (1979).
- 2) Y. Suyama, K. Ito and A. Kato: J. Inorg. Nucl. Chem., **37** 1883 (1975).
- 3) 陶山容子, 大村勝郎, 加藤昭夫: 日化, **1976** 584.
- 4) G. D. Davtyan: Kristallografiya, **21** 869 (1976).
- 5) P. Peshev, I. Z. Babievskaya and V. A. Krenev: Mater. Res. Bull., **12** 1035 (1977).
- 6) 橋谷 博, 本島健次: 分析化学, **7** 478 (1958).
- 7) Powder Diffraction File, File No. 21-1272.
- 8) E. Wäsch: Krist. Tech., **7** 187 (1972).
- 9) M. D. Beals: High Temperature Oxides, Vol. 5-II, Ed. A. M. Alper (Academic Press, 1970) p. 99.
- 10) K. J. D. MacKenzie: Trans. J. Br. Ceram. Soc., **74** 29 (1975).
- 11) R. W. G. Wyckoff: Crystal Structures, 2nd. ed., Vol. 4 (Interscience Publishers, 1968) p. 187.
- 12) H. Schäfer: Z. Anorg. Allg. Chem., **445** 129 (1978).
- 13) T. Niemyski and W. Piekarczyk: J. Cryst. Growth, **1** 177 (1967).
- 14) I. Barin and O. Knacke: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (Springer-Verlag and Verlag Stahleisen, 1973).
- 15) C. N. R. Rao, A. Turner and J. M. Honig: J.

Phys. Chem. Solids, **11** 173 (1959).

2.4 ルチル単結晶の晶相変化と不純効果

2.4.1 緒言

結晶が生成環境に支配されて特異な形態変化を示すことは古くから知られているが, その原因には多くの要因があるため現在でも現象論的研究が主流で結晶成長学の一つの重要な領域をなしている。結晶の成長形を支配する要因には不純物, 温度, 過飽和度, 冷却速度などが知られており, 現実にはこれらの要因が相互に影響を及ぼし合うため複雑になってくる。

本報では不純物の影響に重点を置き, フラックス法によるルチルの育成を通じて結晶構造と不純物化学種の相関性に統一性が存在し得るか否かを検討しようとした。

ルチル単結晶は一般に火炎溶融法で簡単に育成できるため, フラックス法による育成例は少ないが, Berkes ら (1965), Anikin ら (1965) 及び Sugai ら (1967, 1969) の貴重な報告がある。

2.4.2 $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ 系フラックスからの育成⁵⁾

(1) 単結晶育成

$\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ 系フラックスを用いて育成した合成条件と出現した晶相の結果を表6に示す。この実験は, 50 ml 白金のつぼを使用し, 125℃で4時間保持後950℃まで4℃/hの速度で徐冷した。晶相は WO_3 の添加量の関数として変化し, 3種類の型に分類される。 Li_2WO_4 端成分フラックスでは $\{110\} > \{101\}$ 面からなる晶相を示し $[001]$ 晶帯へ伸長した針状結晶である。これは Hartman の PBC 理論^{6,7)} に従うと F 面だけであり平衡形に相当する。これを α 型晶相と呼ぶ。次に WO_3 を5~15 mol% 添加すると $\{110\} > \{111\}$ 面からなる晶相へ移行する。これを β 型晶相と呼ぶ。これも $[001]$ 晶帯へ伸長した針状結晶である。 WO_3 を20~30 mol% 添加すると $\{111\} < \{110\} \approx \{253\}$ 面からなる特異な晶相に変化する。これを γ 型晶相と呼ぶ。これは $[101]$ 晶帯へ伸長した短柱状結晶である。合成ルチルでこの種の晶相は知られていなかった。 WO_3 が35 mol% 以上になると平滑面を示さず樹枝状結晶となる。育成した結晶を図25, その晶相を図26に示す。

育成したルチル単結晶の色は帯かつ黄色から

表6 $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ 系フラックスを用いて育成したルチル単結晶の合成条件と晶相

出発組成 (mol%)			結晶の大きさ (mm)	外 形	色	晶 相
TiO_2	Li_2WO_4	WO_3				
15	85	0	0.2×5	針 状	帯 褐 黄	$\{110\} > \{101\}$
15	80	5	0.2×10	"	"	$\{110\} > \{111\}$
15	75	10	"	"	"	"
15	70	15	"	"	"	"
15	65	20	0.3×4	短 柱 状	褐	$\{111\} > \{110\} \approx \{253\}$
15	60	25	0.5×4	"	"	"
15	55	30	"	"	濃 褐	"
15	50	35	1×2	樹 枝 状	暗 褐	—
15	45	40	"	"	黒	—

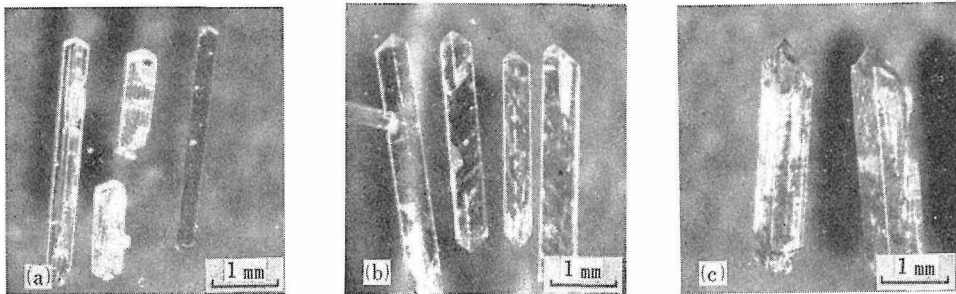
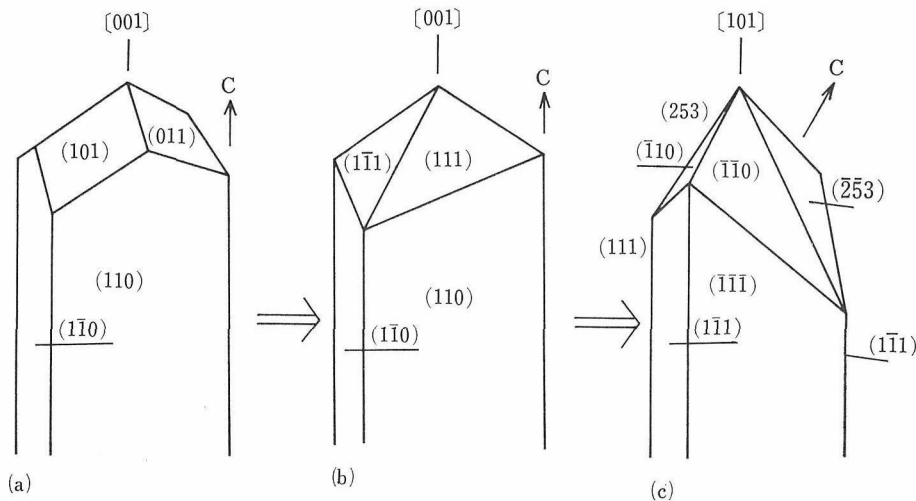
図25 $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ 系フラックスから育成した代表的ルチル単結晶の形態.(a) Li_2WO_4 単独, (b) 10 mol% WO_3 添加, (c) 20 mol% WO_3 添加

図26 図25の晶相の記載

WO_3 の添加量の増加と共にかっ色, 濃かっ色, 黒色へと変化する. その原因は Ti^{4+} が W^{6+} に置換されるために電荷調整上 Ti^{4+} の一部が Ti^{3+} になるためと思われる. EPMA で結晶中の W を分

析すると 5 mol% WO_3 を添加した場合約 0.1 wt% の含有が 40 mol% で約 1.5 wt% まで直線的に増加する. W の分布状態は homogeneity index が 2 以下あることから比較的均一であるが, 表面

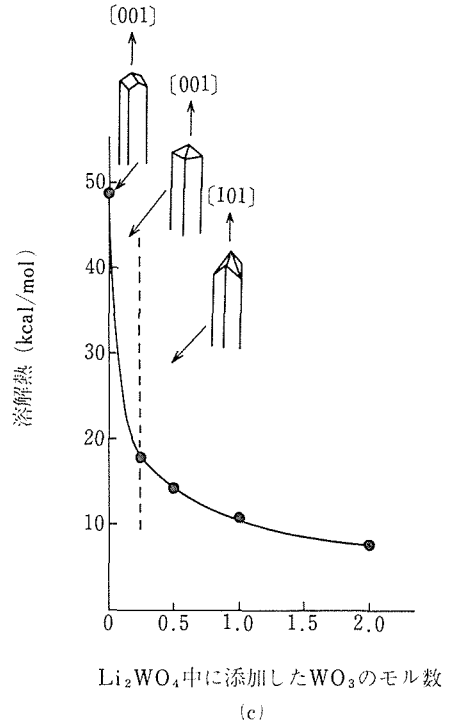
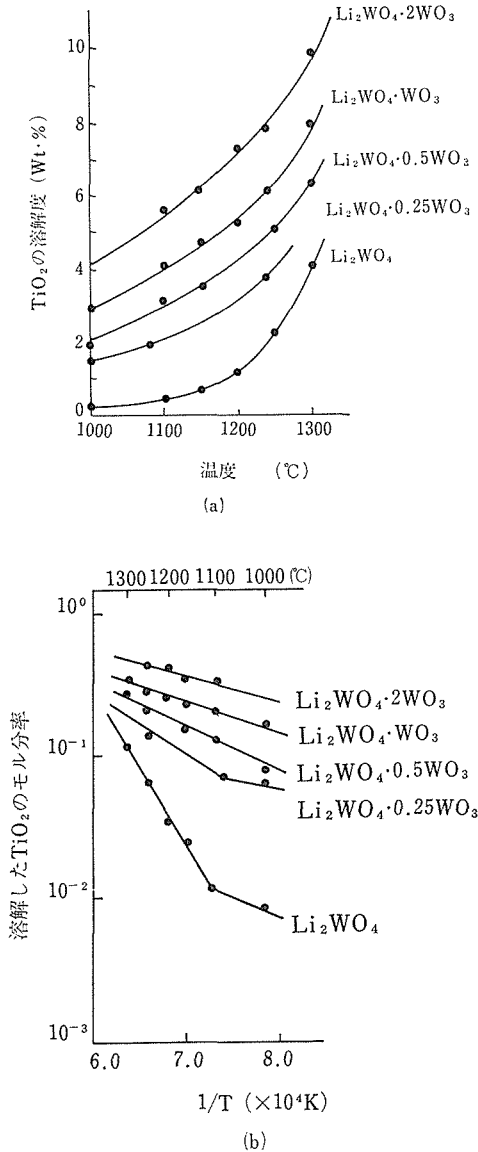


図27 Li_2WO_4 - WO_3 系の中で種々異なるフラックス組成に対するルチルの溶解度：(a)溶解度，(b)van't Hoff 相関性，(c)溶解熱

層の数 μ は異常に高濃度を示す。格子定数も W 含量に比例して増加するが、その変化は c よりも a の方が顕著である。したがって格子定数から算出した密度は逆に W 含量の増加に伴って減少する¹⁾。

(2) ルチルの Li_2WO_4 - WO_3 系フラックスへの溶解性

ルチルの晶相変化剤として WO_3 が有効であることが判明したので、結晶と WO_3 との反応性を調べるために溶解度を測定した。溶解度は火炎溶

融法育成のルチル単結晶を用いて重量法で測定した。その結果を図27(a)に示す、溶解度は一定組成では温度に対して、温度一定では WO_3 添加量に対していずれも非直線的な増加を示す。種々組成に対して温度と溶解度の van't Hoff 相関性を示すと図27(b)となる。これで重要なことは直線の勾配が Li_2WO_4 だけの場合とそれに WO_3 を添加したときでは異なることである。これは溶解の反応機構が WO_3 添加により変化することを意味する。図27(b)の結果から van't Hoff の式を用いて溶解熱を計算すると図27(c)のようになる。 Li_2WO_4 フラックスへのルチルの溶解熱は約 48.9 kcal/mol であるが、これにわずか 0.25 モル数の WO_3 を添加すると約 18 kcal/mol まで減少する。これは WO_3 化学種が結晶の TiO_2 と非常に大きな反応性を示すことを意味している。

Kunnman ら⁸⁾は $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ のフラックス反応はルイスの酸一塩基理論で説明できるとした。金属酸化物は強ルイス酸 WO_3 と錯形成して溶解し、

表7 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-WO}_3$ 系フラックスを用いて育成したルチル単結晶の育成条件と晶相変化

出 TiO_2 (mol %)	発 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (mol %)	組 WO_3 (mol %)	結晶の大きさ (mm)	外 形	色	調	晶	相
40	60	—	0.5×5	針 状	黄 金 色		{110}>{111}	
40	57.5	2.5	1×3	短 柱 状	淡 緑 灰 色		"	
40	55	5	1×3	"	"		"	
40	50	10	1×5	"	淡かつ黒色		{111}>{110}≈{253}	
40	45	15	1×5	"	"		"	
40	40	20	1×3	"	"		"	

表8 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスに種々不純物を添加して育成したルチル単結晶の晶相

TiO_2 mol %	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ mol %	不 純 物 mol %	配 位 数	$Z/(\text{r}_c+\text{r}_a)^{2*}$	着	色	結晶の大きさ及び晶相 mm
40	45	15, K_2HPO_4	4	2.16	帯緑黄色		0.5×5, {110}>{111}
40	35	25, Na_2HPO_4	4	"	黄金色		0.5×4, "
40	40	20, B_2O_3	4	1.39	"		0.5×5, "
40	35	25, SiO_2	4	1.54	淡緑灰色		0.5×4, "
40	50	10, WO_3	6	1.61	淡かつ黒色		1×3, {111}>{110}≈{253}
40	55	5, Nb_2O_5	"	1.26	淡青黒色		1×1, "
40	55	5, Ta_2O_5	"	"	"		1×1, "
40	30	30, MoO_3	"	1.58	帯灰黒色		$\begin{cases} 1\times 4, \{110\}>\{111\} \\ 1\times 1, \{111\}>\{110\}\approx\{253\} \end{cases}$
40	20	40, V_2O_5	"	1.40	灰 色		0.2×8, {110}>{111}
40	45	15, SnO_2	"	0.95	黄金色		0.5×5, "
40	45	15, Al_2O_3	"	0.82	黄 色		0.1×6, "
40	45	15, Fe_2O_3	"	0.81	帯赤かつ色		0.1×5, "
40	35	25, Cr_2O_3	"	0.75	暗赤色		0.1×6, "
40	45	15, ZrO_2	8	0.81	帯緑黄色		0.2×4, {110}>{111}
40	45	15, CeO_2	"	0.72	黄金色		0.2×4, "
TiO_2			6	1.04			

* Zは陽イオンの電荷, r_c は陽イオンのイオン半径, r_a は陰イオンのイオン半径

過飽和状態に至れば強ルイス塩基 Na_2WO_4 と反応して金属酸化物を遊離し, 結晶化させる. この仮説が TiO_2 と $\text{LiWO}_4\text{-WO}_3$ 系フラックス反応に適用できるとすれば, 上述の溶解現象を都合よく説明することができる. すなわち, Li_2WO_4 単独とそれに WO_3 を添加した場合は晶相変化はもちろんのこと溶解の機構も異なる. この原因は酸化タングステンの化学種の相違にある. Li_2WO_4 の W は遊離した WO_4 の四面体配位⁹⁾ であるが, WO_3 では WO_6 の八面体配位を示し, 頂点共有の三次元網目構造である. WO_3 と WO_6 両化学種を比較すると WO_6 の方が TiO_2 と反応しやすいために溶解度が高いと考えられる. 晶相変化に対

しても結晶表面で TiO_6 と WO_6 の錯形成反応が生じ, それが面の成長を阻害していることが考察される.

2.4.3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -不純物系フラックスからの育成

本実験の育成方法は, 50 m/白金るつぽを使用し, 1200℃で4時間保持後950℃まで4℃/hの速度で徐冷した.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-WO}_3$ 系フラックスから育成した組成条件と結果を表7に示す. この結果, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単独フラックスを使用すると初生晶相は β 型の{110}>{111}であり, 決して Li_2WO_4 のようにF面だけからなる平衡形は出現しない. WO_3 を10モル%以上添加すると WO_3 不純物の影響が現れ

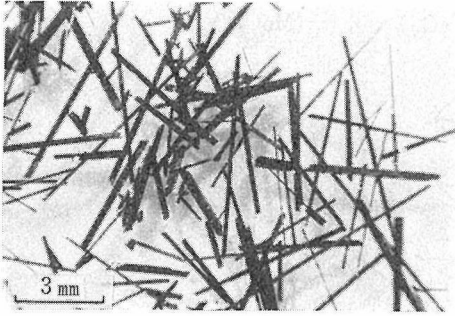


図28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系フラックスを用いて 1200°C より 950°C まで徐冷して育成したルチルの針状結晶

て γ 型の $\{111\} > \{110\} \approx \{253\}$ へ移行する。

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスに種々酸化物系不純物を添加した場合の組成条件と結果を表8に示す。不純物の中で陽イオンが4及び8配位系に属するものは相当量添加しても晶相変化を示さなかった。これと対照的に陽イオンが6配位を示す不純物は少なくとも晶相変化が晶癖変化に関与する形態変化剤としての有効性を示すことが判明した。特に Nb_2O_5 と Ta_2O_5 は WO_3 にも勝る晶相変化剤である。それは Nb_2O_5 の0.4モル%, Ta_2O_5 0.1モル%を添加しただけで γ 型の晶相に変化する。要するに, WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 が最も効果的な晶相変化剤であるが, これらに共通の性質として陽イオンのイオン場の強さ (Z/r^2) が TiO_2 中の Ti^{4+} のそれよりも大きいことと, MO_6 八面体の連結は ReO_3 型構造の頂点共有だけからなる三次元網状

構造をもつ特徴を示す。一方, MoO_3 , V_2O_5 も八面体化学種であるが, これらは効果的な晶相変化剤ではない。 MoO_3 の場合, 30モル%以上で微量の結晶は γ 型へ移行したが, V_2O_5 では観測できなかった。また, Al_2O_3 や Cr_2O_3 で代表する陽イオンのイオン場の強さが Ti^{4+} よりも小さい不純物は晶癖変化だけを示して柱状から針状へ移行する傾向を示した(図28)。

2.4.4 Li_2MoO_4 -不純物系フラックスからの育成

本実験の育成方法は 50 ml 白金のつぼを使用し, 1250°C で4時間保持後約 950°C まで 4°C/h の速度で徐冷した。

Li_2MoO_4 フラックスに種々酸化物系不純物を添加して育成した単結晶の晶相を表9に示す。 Li_2MoO_4 単独フラックスから育成するとF面だけからなる α 型の平衡形を呈する。この Li_2MoO_4 フラックスに多量の B_2O_3 及び Na_2HPO_4 を添加すると β 型 $\{110\} > \{111\}$ へ移行するが, 決して γ 型は出現しない。ただし, B_2O_3 の15~20モル百分率, Na_2HPO_4 の20~40モル百分率の範囲の添加量ではホロー及び半自形を呈して面の観測, 特に錐面の観測ができなかった。両不純物は BO_4 及び PO_4 の四面体化学種であることと, 陽イオンのイオン場の強さが TiO_2 中の Ti^{4+} よりも大きい特徴を示す。弱力であるけれど B_2O_3 が $\alpha \rightarrow \beta$ 晶相変化剤であることから前述の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスの初生晶相が β 型であることの説明ができる。

表9 ルチルの晶相変化に対する種々有効不純物の最低添加量の比較

フラックス不純物晶相	(α)		(β)		(γ)
	$\{110\} > \{101\}$	→	$\{110\} > \{111\}$	→	$\{111\} > \{110\} \approx \{235\}$
$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-B}_2\text{O}_3^*$	$\leq 10(\text{mol } \%)$		$\geq 30(\text{mol } \%)$		— (mol %)
— $\text{Na}_2\text{HPO}_4^*$	≤ 15		≥ 45		—
— MoO_3	≤ 5 or ≥ 30		10-25		—
— WO_3	≤ 5		10-20		$\begin{matrix} 25-30 (\beta + \gamma) \\ \geq 35 \end{matrix}$
— Nb_2O_5	≤ 0.3		≥ 0.5		≥ 1
— Ta_2O_5	≤ 0.3		≥ 0.5		≥ 1
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-WO}_3$	—		≤ 5		≥ 10
— Nb_2O_5	—		≤ 0.2		≥ 0.4
— Ta_2O_5	—		≤ 0.05		≥ 0.1

* $10 < \text{B}_2\text{O}_3 < 30$ or $15 < \text{Na}_2\text{HPO}_4 < 45$ のモル%範囲内ではホロー結晶が優勢に成長する

—不出現

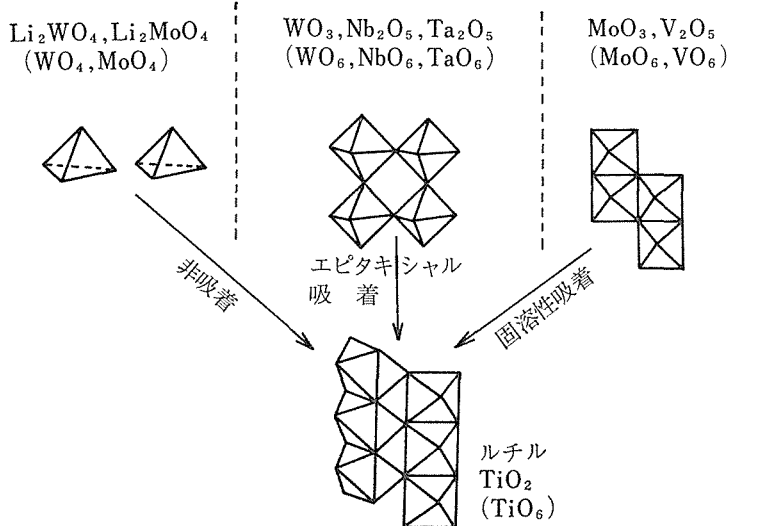


図29 晶相変化機構に基づいて模式的に示した種々不純物
化学種とルチル構造の幾何学的相関性

本フラックスの中での WO_3 の晶相変化に対する効果は Li_2WO_4 フラックスの中とほとんど同じである。しかしながら MoO_3 の効果は非常に特異的である。すなわち MoO_3 の添加量が多くなると α 型から β 型へ変化するが、更に多くしていくと γ 型へ移行せず再び α 型へ帰納することである。この原因については今後の検討が必要である。次に Nb_2O_5 , Ta_2O_5 の添加効果は WO_3 と比較して非常に微量でも β 型を経由して γ 型晶相まで変化するので最も有効な晶相変化剤である。

2.4.5 晶相変化機構

酸化物不純物の中で八面体型構造を示す化学種が晶相、晶癖を含む形態変化剤として作用するが、特に WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 が晶相変化剤として有効であった。これは陽イオンのイオン場の強さが TiO_2 中の Ti^{4+} よりも大きいために成長結晶の表面にエピタキシャルに吸着され、 TiO_2 とある種の錯体層を形成する。この表面錯形成に化学種の幾何学的な配位状態が重要な意味をもつ。ルチルの TiO_6 八面体の稜共有を特徴とする結晶表面に MO_6 の頂点共有性の強い化学種が吸着され、 TiO_6 とある種の錯体を形成し表面の成長を阻害することが推定される。この阻害要因の最も大きな一つは結晶表面と錯体層界面の格子不整であろう。錯化合物の詳細は明らかでないが、Roth and Coughanour (1955) と Wadsley (1961) は TiNb_2O_7 及び $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, Waring and Roth は

TiTa_2O_7 などについてルチルの育成と同じ温度条件で安定であること、これらの構造は TiO_6 及び NbO_6 からなる八面積の頂点共有により特徴づけられることを報告している。以上の晶相変化機構の概念に基づき代表的な不純物とルチルの化学種間の幾何学的相関性を図29に模式的に示す。この図で示すように MoO_3 と V_2O_5 は陽イオンのイオン場の強さも Ti^{4+} より大きい八面体化学種であるが、晶相変化能力が無いのは八面体の連結様式が稜共有でルチルと類似することから吸着されても固溶しやすく格子不整効果が小さいためであろう。実際に結晶中にはW含有量と比較して著しく高含量であることが知られている⁴⁾。一方、 Li_2WO_4 及び Li_2MoO_4 フラックス中のWとMoは WO_4 及び MoO_4 の遊離した四面体化学種⁹⁾であり、 TiO_2 の溶解度もこの種の溶媒では小さいことから結局、エピタキシャルな表面錯形成が比較的困難なために晶相変化剤とならない。四面体化学種でも BO_4 及び PO_4 が有効なのは TiO_2 との表面錯形成能が大きいことと陽イオン化学種の幾何学的配位状態の相違があり、三次元網状構造をつくりやすいことが関与しているものと思われる。

WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 晶相変化剤が同じ晶相変化を示すのに Li_2MoO_4 よりも $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスの方が非常に少量で作用していることが表4の中で明白である。この理由はこれらの晶相変化

剤とフラックス中の B_2O_3 との表面錯形成に対する協同効果である。

以上でルチルの晶相変化に対する不純物効果の機構の概略が明らかになったので次に有効な晶相変化剤の特徴を総括する。

(イ) 結晶との反応性が大きく溶解度を増大する。

(ロ) 結晶析出条件では結晶表面に化学吸着し、固溶性が比較的小さく、二次元的規則配列状態から表面錯体を形成する。

(ハ) 結晶との反応性及び表面吸着の尺度として Z/r^2 で示す陽イオンのイオン場の強さが TiO_2 中の Ti^{4+} よりも大きい。

(ニ) ルチル中の Ti 配位状態と同じ八面体配位を示し、その八面体の幾何学的連結様式がルチルと異なる。

(ホ) 表面錯形成の協同効果がある。

最後にルチルの γ 型晶相, $\{111\} > \{110\} \approx \{253\}$, は天然のイルメノルチルの形態と酷似する。イルメノルチルの日本産については伊藤と桜井¹³⁾, 安藤—桐山と仁田¹⁴⁾, 外国産については Cerny ら¹⁵⁾ の研究が報告されている。本鉱物はルチルとモシット ($Fe(Nb, Ta)_2O_6$) の混晶であることが知られており、福島県手代木産では FeO 13.2%, $(Nb, Ta)_2O_5$ 34.6% を含有している。この特異な外形が Nb_2O_5 , Ta_2O_5 の晶相変化剤の影響であるとするれば実験結果と良く一致する。 $Na_2B_4O_7$ フラックスに 1 モル百分率の Nb_2O_5 を添加して育成した γ 型晶相のルチルを図30に示す。

2.4.6 結論及び今後に残された問題

(1) 結論

(イ) ルチル単結晶が Li_2WO_4 - WO_3 系フラックスから育成され、その晶相は WO_3 の濃度の関数として α 型 ($\{110\} > \{101\}$) $\rightarrow$ β 型 ($\{110\} < \{111\}$) $\rightarrow$ γ 型 ($\{111\} > \{110\} \approx \{2, 3\}$) へ変化する。

(ロ) ルチルの Li_2WO_4 - WO_3 系フラックスへの溶解度を測定し、 Li_2WO_4 単独では 48.9 kcal/mol の溶解熱が、わずか 0.25 モル数の WO_3 を添加するだけで 18 kcal/mol まで減少することから TiO_2 と WO_3 の著しい反応性をルイスの酸—塩基理論を基に錯形成反応で説明した。

(ハ) ルチル単結晶を $Na_2B_4O_7$ 単独フラックスから育成すると β 型の晶相を示す。これに Nb_2O_5 ,

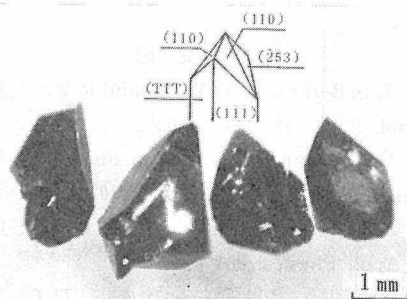


図30 $Na_2B_4O_7$ - Nb_2O_5 系フラックスを用いて $1200^\circ C$ より $950^\circ C$ まで徐冷して育成した γ 型晶相のルチル単結晶

Ta_2O_5 , WO_3 のような限定された不純物を添加すると γ 型晶相へ変化する。

(ニ) ルチル単結晶を Li_2MoO_4 単独フラックスから育成すると α 型晶相を示す。これに B_2O_3 及び Na_2HPO_4 を多量に添加すると β 型晶相へ変化する。

(ホ) 晶相変化剤として WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 の有効性及び MoO_3 , V_2O_5 , WO_4 の無効性等から晶相変化機構を考察し、晶相変化剤としての重要な因子は①化学種が母晶と同じ6配位八面体型構造を示す。②その八面体の幾何学的連結様式は母晶と異なる。③結晶表面に化学吸着して錯体層を形成する。

(ハ) 天然イルメノルチルの晶相と γ 型晶相は本質的に同じであり、 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 の影響で説明できる。

(2) 今後に残された問題

晶相変化剤は単なるイオン半径、電気陰性度、共有結合半径、原子価の相違などから統一的な説明は不可能であり、不純物化学種の構造と結晶表面での錯形成機構、換言すれば吸着機構の相関性を明らかにすることが最も重要な問題である。四面体型有効不純物のホウ酸及びリン酸イオン等の吸着と八面体型有効不純物の Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 等との吸着機構の異同も詳細に検討する必要がある。

結晶各表面の成長速度の差が重要であるから、各表面での錯体層の生成の難易の問題、結晶と錯体層界面での格子不整の量的な差異、固溶性の差異など多くの要因を検討して面の成長速度への影響を調べることが必要であるが方法論的にも問題

がある。

参 考 文 献

- 1) T. S. Berkes, W. B. White and R. Roy: Journ. Appl. Phys., **36** 3276 (1965).
- 2) I. N. Anikin, I. I. Naumova and G. V. Rumyantseva: Soviet Phys. Cryst., **10** 172 (1965).
- 3) T. Sugai, S. Hasegawa and G. Ohara: Japan. J. Appl. Phys., **6** 901 (1967).
- 4) 菅井徳行, 長谷川修三: 窯協誌, **77** 66 (1969).
- 5) Y. Fujiki, F. Izumi and Y. Ohtsuka: Miner. Journ., **9** 64 (1978).
- 6) P. Hartman and W. G. Perdok: Acta Cryst., **8** 49 521 525 (1955).
- 7) P. Hartman: Zeits. Krystal., **118** 65 (1963).
- 8) W. Kunnman, A. Ferretti, R. T. Arnott and D. B. Rogers: J. Phys. Chem. Solids, **26** 311 (1965).
- 9) R. G. Gossink and J. M. Sevels: Journ. Non-cryst. Solid, **5** 217 (1971).
- 10) R. S. Roth and L. W. Coughanour: J. Res. Nat. Bur. Stan., **55** 217 (1971).
- 11) A. D. Wdsley: Acta Cryst., **14** 660 664 (1961)
- 12) J. L. Waring and R. S. Rotn: J. Res. Nat. Bur. Stan. -A phys. and Chem., **72A** 175 (1968)
- 13) 伊藤貞市, 桜井欽一: 日本鉱物誌, 上 (3版) 210 中文館 (1974).
- 14) 安藤一桐山良一, 仁田 勇: 日化誌, 62 978 (1941).
- 15) P. Cerny, F. Cech and P. Povondra: Neues Jahrb. Miner. Abh., **101** 142 (1967).

3. ブルーカイトの合成と安定化機構に関する研究

3.1 ブルーカイトの水熱合成と安定化機構

TiO₂ 多形の中でブルーカイトは準安定相といわれてきた。この合成は必ずしも容易ではなく、今日までの報告も少ない。天然界では熱水的作用を受けた条件下で生成する。今日までの合成も、多くの場合水熱反応が利用されている。摩砕によってできたという報告^{2,3)}もあるがめずらしい。ブルーカイトの生成が確認された反応系には次のようなものがある。(i) TiO₂·nH₂O^{4,5)} (ii) TiO₂·nH₂O+NaOHaq⁶⁾ (v) TiO₂·nH₂O+NaFaq^{7,8)} (≡)Ti+NaFaq⁹⁾ (vi) TiCl₃+ZnCl₂+HCl+(NaOHあるいはCH₃COONa)¹⁰⁾ (vii) TiO₂·nH₂O+Ca(OH)₂¹¹⁾

本研究では(ii)の反応系を利用した。他種イオンの影響を無視できる点では(i)が適当であるが、追試では良い結果が得られていない¹²⁾。(v)～(vi)の系は、ハロゲンイオンが酸素イオンを置換しやすい欠点がある。(vii)は筆者らが報告したものである。(ii)の系はKeesmann⁶⁾によって扱われ、ブルーカイトの合成に関して今日までに最も詳しく研究された系である。

筆者が水熱合成で最初に直面した問題は、温度、圧力、組成及び反応時間を定めた実験にもかかわらず同一の反応結果が得られないことであった。一般の化学反応と同様水熱反応を規定する基本的パラメーターは温度、圧力、組成である。これらの因子が反応系内で均一であれば、反応結果は時間のみに依存すると考えられる。したがって、反応結果の再現性に影響をもつみかけの因子を明らかにし、それが反応(すなわち、その基本的パラメーター)に対していかなる効果をもつかを解決しなければ、安定化の機構を議論することはおろか、その生成条件を規定する基本パラメーターにすら本質的価値がなくなる。しかしながら、現段階では任意の系の水熱反応を解析できるだけの基礎的データはいたって少なく、この種の問題を理論的に予測あるいは解析するのは困難で

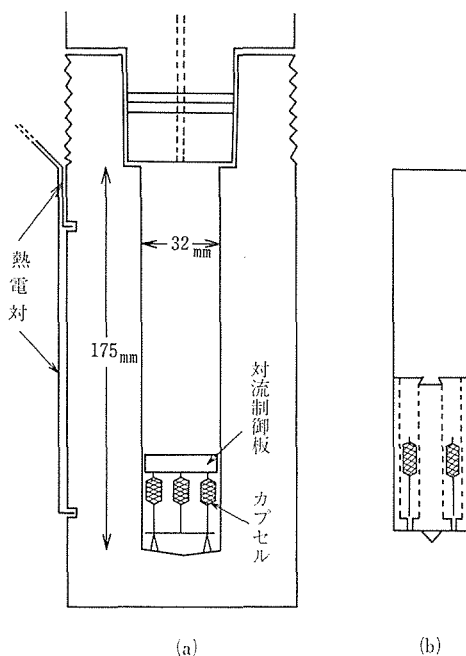
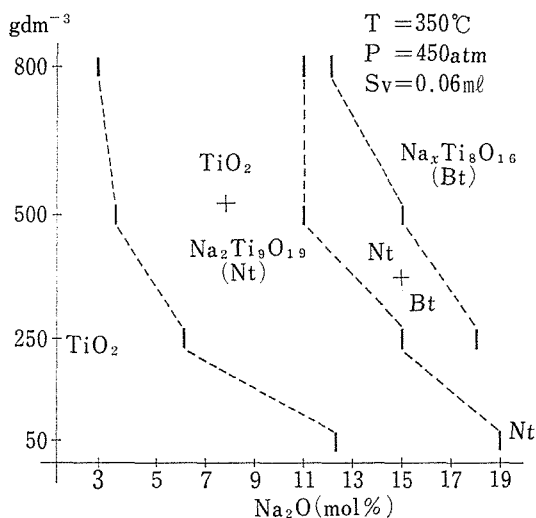
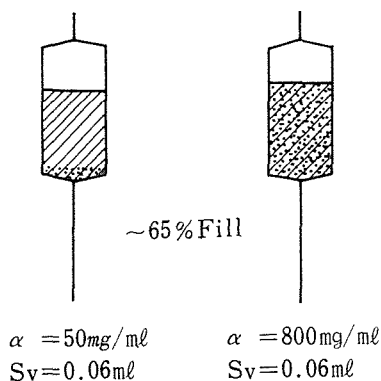


図1 変形モーレー型オートクレーブとスペーサー

ある。本節では、このような状況から、ある意味で水熱反応の再現性を規定するといえるみかけの因子を検討することから始める。

3.1.1 実験

装置は従来のものと基本的に変わりはないが、特に注意を払った点を含め簡単に記述する。水熱反応用の高压容器には図1(a)に概略を示した変形Morey型を使用した。内容積は約140mlである。この型は通常結晶育成用に用いられるが、多数の試料を一度に処理するには便利である。ただし、容器の急冷が難しいため降温時に生成物が溶液と再反応する可能性が考えられる。この欠点を除くために、所定の反応時間後に瞬間的に圧力をリークし系内の溶液を除去し、それ以上の化学反応が進行しないようにした。図1(b)は、その際に使用するスペーサーである。このスペーサーは圧力媒体(水)の必要量を極度に減ずると同時に、高压容器内の温度勾配を小さくする役割をもってい

図2 α の違いによる生成領域の推移図3 $\alpha = 50$ と 800 の違い

る。圧力をリークしないときは図1(a)のような対流制御板を使用することもある。温度は2点で測温、制御する。容器内の圧力は外部のポンプで調整する。出発物質を詰める容器は直径5mm(肉厚0.15mm)の白金あるいは金管である。

結晶成長が目的ではないので、出発物質にはTiの溶液中の濃度を高められるようにX線の非晶質なゲルを用いた。このゲルは、他種イオンの影響を無視できるように、 $(C_3H_7O)_4Ti$ を水で加水分解して50℃以下で脱水、乾燥して作った。平均含水量が15~25重量%の範囲にあるものを常用した。溶解性からいえば含水量の多い方が有効であるが、秤量時の誤差と非晶質性の保存度を考慮してこの範囲を選んだ。

必要量のゲル(5~100mg)と溶媒(0.050~

0.400ml)をカプセルの一端と一緒に詰め、できるだけ余分な空間をつぶした後に封じ、図のように高圧容器中に入れる。これは除ききれない温度勾配のために、昇温過程で溶媒とゲルとが分断されないようにするためである。

3.1.2 反応の α の因子¹³⁾

反応結果の再現性の確保のためには、温度、圧力、組成以外に次の二種類の因子に注意を払う必要があった。(1)溶媒とゲルの量比、これを α (mg/ml)で表わす。(2)反応系の容積、近似的に溶媒の量 Sv (ml)で示すか、あるいは、太さ一定のカプセルを利用するので長さを代用することもできる。実験に際しては、ゲルの含水量は溶媒の一部とみなし常に補正している。

以下で、実験事実を用いて(1)と(2)の効果を説明する。

(1) 図2は $T=350^\circ\text{C}$, $P=450\text{ atm}$, $Sv=0.06\text{ ml}$, 反応時間10日で種々の α に関して得られた結果である。 α が減少すると同じ物質を得るためには、カプセル内の Na_2O の割合が高まることを必要としている。 $Na_2Ti_9O_{19}$ ¹⁴⁾すなわち $Na_2O \cdot 9TiO_2$ は10モル%の Na_2O を含有する。 $\alpha=800$ 程度ではもっともらしい位置で生成するが、 $\alpha=50$ ではかなり高濃度側へずれている。

これは次のように理解できる。 α の違いを極端な場合で示すと図3のようになる。この(a)と(b)では容積及び Na_2O/TiO_2 のモル比は同じである。したがって、Naの濃度には大きな開きがあり、ゲルの溶解度が十分に大きくないと、局部的なNa/Tiの比率は(a)の方がはるかに(b)の場合より

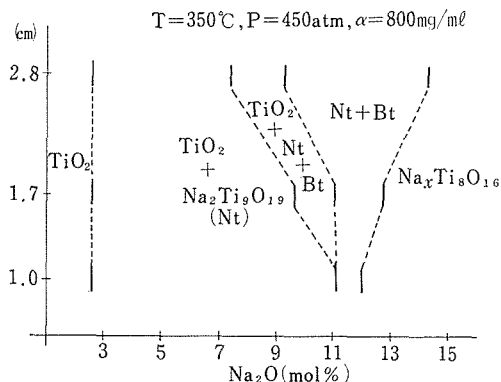


図4 系の大きさと生成領域の推移

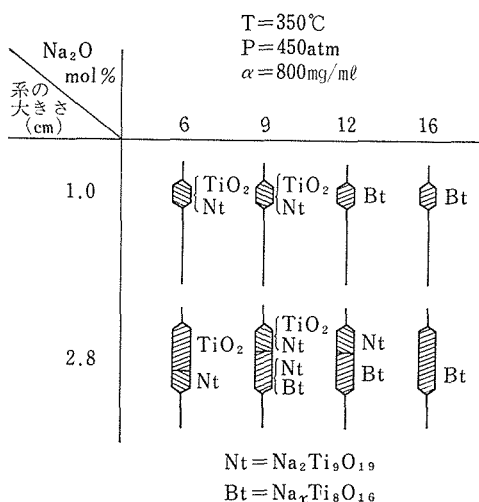


図5 カプセル内でのゾーニング

小さくなる, すなわち Na が Ti の近傍で希薄になっていると考えられる. そのため, α が小さくなると, 同じ物質は高濃度側に生成領域を移していくとみられる.

(2) 図4は, $T = 350^\circ\text{C}$, $P = 450\text{ atm}$, $\alpha = 800\text{ mg/ml}$, 反応時間10日の場合の組成と反応系の大きさを変えた場合の結果である. 相の共存領域は系の大きさの違いでかなり変っている. 図5は $S_v = 0.06\text{ ml}$ (図中 1.0 cm) と 0.166 ml (2.8 cm) のときの反応後のカプセル内の状況を圧力リークをしなかった場合の実例で図解している. 両者を比較して気付くことは2.8の場合にゾーニングを起こしていることである. 恐らくこの原因は温度分布の不均一性に基づく濃度勾配で起きていると考えられる. NaOH 水溶液の臨界点は濃度の増加と共に高くなる¹⁵⁾. 液相と気相が存在すれば NaOH は密度の高い液相に濃縮しやすい. また, より高密度の液相は気相より下方になり, 系が大きくなれば温度勾配が生じやすく, ますますこの傾向は増長されることが考えられる. このことは図5の下段のカプセル内の生成物をみると, カプセル内の上端より下端の方に Na_2O の高い濃度の方で得られる物質が生成していることで裏付けられる.

(1), (2)の検討に基づき, 少なくとも本反応系では, 本質的反応条件(温度, 圧力, 組成)をより均一に設定するには, $\alpha = 800\text{ mg/ml}$, $S_v = 0.06\text{ ml}$ の近傍に見掛けのパラメーターを規定するこ

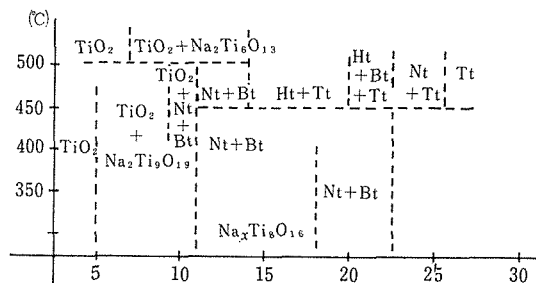


図6 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - NaOH aq. 水熱反応系の生成物
 $\text{Nt} = \text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$, $\text{Bt} = \text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$, $\text{Ht} = \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Tt} = \text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

とが必要であると考えられる.

3.1.3 TiO_2 - NaOH aq. の反応図¹³⁾

$\alpha = 800$, $S_v = 0.06$, 反応時間10日間後に得られた結果を図6に示す. 実験域は $250 \sim 530^\circ\text{C}$, $0 \sim 30\%$ モルである. この範囲では 50°C 及び 2.5% モル%刻みで反応実験を行っている. 以下に反応図では示しにくい点を記述する.

温度の誤差は $\pm 2.5^\circ\text{C}$, 横軸は, ゲル, 溶媒などの秤量の誤差などを考慮して $\pm 1\%$ 程度である.

(イ) $5 \sim 11\%$ モル%かつ約 500°C 以下では TiO_2 と $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ ¹⁴⁾ が生成する. ただし 10% モル%近傍で 400°C 以上になると $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ ¹⁵⁾ が共存しはじめる. $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ は $350 \sim 450^\circ\text{C}$ では 14% モル%程度まで $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ と共存し, いったん消失した後 $18 \sim 22\%$ モル%の範囲で再び $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ と共に生成する. しかし, この領域での両相は結晶性が非常に悪い. $250 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲では, $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ と TiO_2 は $11 \sim 12\%$ 近傍で $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ のみに変わるが, $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ は 18% 近くで微量で悪い結晶性で, $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ と共に生成する.

$450 \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲では, $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ は約 13% モル%程度まで広がり, 微量の TiO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ¹⁷⁾ 及び多量の $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ と共存する.

(ロ) $450 \sim 500^\circ\text{C}$ で約 14% を越すと $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ が増加しはじめ 20% モル%近傍まで $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ とのみ共存する. 20% を越すと $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ¹⁸⁾ が生成しはじめ, 22% モル%近傍まで $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ と $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ に伴われ, ここで $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ は消失する. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ は 25% モル%程度まで $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ に伴う. 25% を過ると, 30% 近くで結晶性の悪い

不明の相を伴うまで $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が単独で生成する。

(ハ) 500°C 以上では約 530°C , 17モル%以下の実験しか行っていない。7~8モル%以下では TiO_2 が生成し、それ以上約14モル%以下では TiO_2 と $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ が共存する。12モル%程度以上では $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ が共存してくる。

(ニ) $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ は約 400°C 以下では、15~17モル%の範囲では単独で生成する。 350°C 以下では、この領域はやや Na_2O の低濃度側へ広がる傾向がある。

この反応図中では、 TiO_2 の三つの多形を別々に表現しなかった。この点については後で示す。 TiO_2 の三つの多形に関する問題は別として、本反応図と Keesmann⁶⁾ との差を検討する。基本的と思える大きな違は次の2点である。(1) Keesmannの結果には $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の生成領域がまるでなく、すべて $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ の領域になっている。(2) TiO_2 の生成領域が $250\sim 400^\circ\text{C}$ でかなり Na_2O の高濃度側 (22~14モル%) まで張り出している。現段階で、この違を十分に説明することはできない。なぜなら、彼の実験条件 (例えば、使用したカプセルの形状など) を十分に掌握できないからである。しかしながら、定性的ではあるが、次の解釈が成り立つように思える。Keesmannの実験条件を α , S_v で整理してみると近似的に、 $\alpha\sim 200$, $S_v\sim 0.55$ (ゲルの含水量が25重量%を考慮して) とみなせる。この条件は図6を得た条件に比べると、 α で約 $1/4$, すなわちゲルの量を同じとすれば溶媒量が4倍ほど Keesmannの方が多し。また、系の容積も約8倍ほど大きいことになる。そこで、図2及び4を調べてみると傾向としては、 350°C において Keesmannの結果に近づくことが期待できる。すなわち、図2で $\alpha\sim 200$ なら TiO_2 の生成は15モル%以上の領域まで広がっている。他方図4は系が大きくなるほど $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ の生成領域が Na_2O の低濃度域へ広がってくることを示す。しかしながら $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ が生成しないことの説明は全くできない。

3.1.4 TiO_2 - Na_2O 系の相関係¹³⁾

TiO_2 - Na_2O 二元系の相関係については数例の報告がある。しかし今日まで、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7(\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2, n=3)$ より TiO_2 の多い側において、 $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9(n=4)^{23)}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}(n=5)^{22)}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$

($n=7$)²¹⁾, $\text{Na}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}(n=8)^{24)}$ のような相の存在が種々の面から議論されていながら、相図には示されてこなかった。この大きな理由は、 $n\geq 3$ の領域では $n=3$, $n=6$ の2相が高温で非常に容易に合成され室温へ安定に戻ってしまうことにあると考えられる。水熱反応は低温でも TiO_2 と Na の混合を容易にできるため $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ よりも低温で生成する相を研究するためには適している (水に弱いものを除いて)。ここでは数種のチタン酸塩の化学的性質の検討をもとに前項の反応図から低温域における TiO_2 - Na_2O 系の相図を考察する¹³⁾。

$a\text{TiO}_2 + b\text{NaOH} \rightleftharpoons a\text{TiO}_2 + \frac{b}{2}\text{Na}_2\text{O} + \frac{b}{2}\text{H}_2\text{O}$ と考えられる。すなわち TiO_2 と Na_2O の水中での反応である。図7が推定された相図である。根拠を以下に示す。(イ) $\text{Na}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16} \equiv \frac{x}{2}\text{Na}_2\text{O} \cdot \frac{x}{2}\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot (8-x)\text{TiO}_2$ と表わせ、3元系の物質である。したがって、 TiO_2 - Na_2O 2元系の考察からは除外する。生成した理由は水熱条件下での酸化還元雰囲気の変化によって二元系のチタン酸塩および TiO_2 が還元されたものとする。(ロ) 図6において約3モル%以下で $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ が生成しないこと、及び約11モル%まで TiO_2 が $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ などと共存する理由は $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ が水熱条件下では部分的に Na が抽出され近似的に pH 13.0 の NaOH と平衡になることで説明できる。(ハ) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ は Na_2O の25モル%を含有する。 Na_2O が25モル%

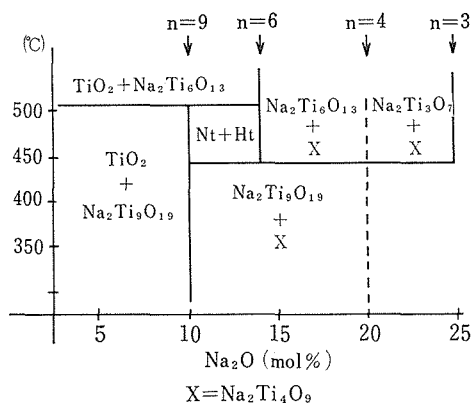


図7 TiO_2 - Na_2O の相図

$n=9$ は $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の組成位置を示す。以下同様に $n=6$ は $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $n=4$ は $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $n=3$ は $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の組成位置を示す。例えば $X=\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$

の位置で $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ は $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ と共存する。これは $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} + \text{NaOHaq}$ ($\sim \text{pH}$ 13.6) の平衡が水熱条件で達成されることで理解できる。($\rightleftharpoons$) 450°C 以上 15~25 モル% の範囲で $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ は 25 モル% の程度まで伸びていて、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が約 20 モル% まで下がっているが、この 15~25 モル% の範囲が $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ と $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の共存域であるとは考えられない。なぜなら、 450°C 以下で 18~22 モル% 領域で結晶性こそ悪いが $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ が生成し、 450°C 以下 10 モル% 以上は $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ と未知の相との共存域であると考えられるため、もし、 450°C 以上で 15~25 モル% の範囲が $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の 2 相共存であるとする、 450°C 15~25 モル% に沿った線上は 4 相共存の状態になる。これは相律に反する。したがって、15~25 モル% の範囲には、水によって分解されやすいチタン酸塩があって、実際には観測できていないと考えなければ、この矛盾は説明できない。最も現実的な解釈は Na_2O の 20 モル% の位置に $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ²³⁾ があると仮定することである。図 7 はその場合の相の共存関係を示す。 $\text{M}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) ではアルカリ金属の移動が容易であることが暗示され²³⁾、更に $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ²⁵⁾ は水処理によって簡単に K が抽出されることがわかっている。図 6 から図 7 の関係を得るにあたって、 $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ ($\text{Na}_2\text{O}=12.5$ モル%) の存在を仮定する必要はなかった。それゆえ、Wadsley ら²⁴⁾ が合成した $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ は、彼らも指摘しているように、 Al の混入によって安定化されている可能性が強い。

3.1.5 ブルーカイトの生成条件¹³⁾

図 8 は図 6 の反応図中の TiO_2 生成領域内での、三つの多形の内訳を示す。多形間の生成量の関係は一義的ではなく反応時間と共に変化する。アナターゼ、ブルーカイトは時間の増加と共にルチルへ転移する。 400°C 以上ではこの傾向は顕著であるが、 300°C 程度以下ではこの転移は無視できるようである。例えば 350°C のところでは Na_2O のゼロモル% 近傍を除けば、反応時間 1 日ではルチルは全く確認できないが、4 日後では 11 モル% までの全域で生成する。一方、 450°C 近くでは反応時間を 1 日程度に短縮してもブルーカイトの生成は確認できなかった。ブルーカイトが準安定相

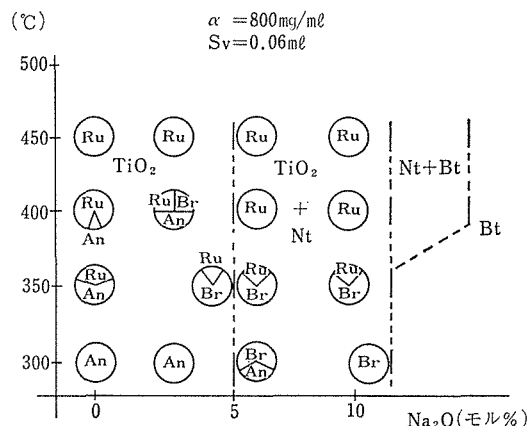


図 8 TiO_2 の 3 つの多形の共存関係

Ru, Br, An は各々ルチル、ブルーカイト、アナターゼを示す。Nt, Bt は $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ と $\text{Na}_x\text{Ti}_5\text{O}_{16}$ を示す。

であるとすれば、理論的には極めて長い時間にはルチルへ転移するはずである。したがって、反応系の基本条件がいかに均一に制御されたとしても、我々はブルーカイトの生成条件を一義的には定められないことになる。すなわち、反応時間と共に変化してしまうために、しかし、ブルーカイトの核が発生し、成長してルチルへ転移するまでの時間が観測できる程度に有限の大きさをもつ領域と考えるならば、 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaOHaq}$ の系では約 400°C 以下で Na_2O が 4~11 モル% の範囲、すなわち近似的には $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ との共生領域であるといえる。図 7 の $\text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ 2 元系の相図でいえば、 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ と TiO_2 の 2 相共存域の $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の組成に近いところである。

Keesmann の結果との大きな違いは、(1)ブルーカイトは $\text{Na}_x\text{Ti}_5\text{O}_{16}$ ではなく $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ と共存する。(2)ブルーカイトの生成域の Na_2O の高濃度側の境界が高すぎる。第(2)項については 3.1.2 に示したように溶媒量が多いことに基づく局所的な Na/Ti 比のずれによると考えられる。したがって、Keesmann の図の横軸は本質的価値をもたないと思う。

3.1.6 ブルーカイトの安定化²⁶⁾

図 7 は、 Na_2O が 10 モル% 以下では $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の組成より余分の TiO_2 があり、余分な TiO_2 は、

その溶解度をこしたとき何らかの形体で析出することを示す。本反応系では、アナターゼがブルーカイトに転移している証拠はないから、ブルーカイトの生成は溶液からのブルーカイト核の直接的析出及びその後の成長によってもたらされていると考えられる。このブルーカイト核の析出には温度及び溶液中の Na イオンの濃度に依存した Ti イオンの溶存形体の構造的要素が寄与していると考ええる。図6又は図7において、ブロンズ型 $\text{TiO}_2 \rightarrow$ ブルーカイト $\rightarrow$ アナターゼへの構造の遷移は TiO_2 の組成をもつ骨格構造の遷移にはかならない。これらの構造をなす TiO_6 八面体の結合様式はルチルと異なり図9(a), (b)に示すようなものである。(a)はアナターゼとブルーカイトの構造を作り、(b)はブロンズ型 TiO_2 の構造を作る。これらを単位として三者の構造を調べるとブロンズ型では(b)の単位が稜共有して層を形成し、この層が頂点共有でつながる層状構造である。ブルーカイトも(a)の単位が稜共有で層を形成し、この層が頂点共有してできる層状構造をもっている。他方アナターゼでは基本単位は(a)であるが、この単位が4本の互に斜交する方向に沿って伸び、三次元的に組み合せてできた構造をもっていて前二者とはかなり異なる。ルチル中における TiO_6 の結合様式に比べれば(a)と(b)の結合の仕方はエネルギー的には等価的であるように思える。すなわち(b)図において④のTiが⑤の位置に移るだけである。④ $\rightarrow$ ⑤の移動は構造中にNaを取り込むための空間を作るために起きている。

すなわち、ブルーカイト型あるいはブロンズ型 TiO_2 型層状単位を選択が、構造中におけるNaの存在の有無に一義的に関係するならば、ブルーカイトの生成はブロンズ型 TiO_2 を生成できるような溶液の状態そのものに依存すると考えられる。

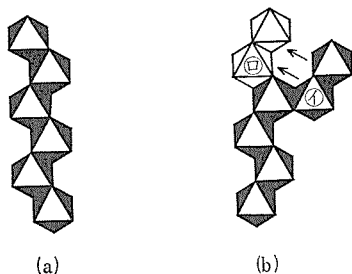


図9 TiO_6 八面体の結合様式

事実、ブルーカイトはブロンズ型層状単位をもつ $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の領域内で近似的に生成する。またブロンズ型層状構造をもつ物質を形成できない LiOH , KOH ⁶⁾, CsOH などを用いた系ではブルーカイトは形成されていない。

3.1.7 結論

少なくとも TiO_2 - NaOHaq 系の水熱反応では反応の再現性は温度、圧力、組成以外に“系の大きさ”あるいは“溶媒と出発物質の量比”などの見掛けの因子に依存することがわかった。これらの点に注意を払った上でブルーカイトの生成領域を決定した。この領域内でのブルーカイトの生成は、共存あるいは周辺で生成するチタン酸塩との構造的関連性に基づいた、ルチル、アナターゼに対するブルーカイトの優先的核生成にあると考えられる。

参考文献

- 1) C. Palache, H. Berman, and C. Frondel: Dana's System of Mineralogy, 1, 588(1963)
- 2) H. Knoll: Naturwissenschaften, 50, 546(1963)
- 3) 諏訪佳子, 稲垣道夫, 中北文彦, 中重治, 発表: 1970年11月第15回人工鉱物討論会
- 4) H. Knoll: Naturwissenschaften, 48, 601(1961)
- 5) O. Glemser and E. Schargrann: Angew. Chem., 68 791 (1956)
- 6) I. Keesmann: Z. Anorg., 346, 30(1966)
- 7) E. Schwarzmann and K. H. Ognibeni: Z. Naturforsch., B 29, 435(1974)
- 8) 三橋武文, 私信。
- 9) 太田敏孝, 山井 巖, 斎藤 肇, 発表: 1977年11月, 第22回人工鉱物討論会
- 10) M. Kiyama, T. Akita, Y. Tsutsumi, and T. Takada: Chem. Lett., 21(1972)
- 11) T. Mitsuhashi and M. Watanabe: Mineralogical Journal, 9-4, 236(1978)
- 12) 三橋武文, 私信。
- 13) M. Watanabe, J. Solid State Chem., (投稿中)
- 14) M. Watanabe, Y. Bando, and M. Tsutsumi, J. Solid State Chem., 28, 397(1977)
- 15) N. Yu. Ikornikova: Hydrothermal Systems of Crystals ed. by A. N. Lobachev, A Special Research Report translated from Russian. Consultants Bureau (New York) (1971) 1.
- 16) S. Andersson and A. D. Wadsley: Acta Cry-

- stallogr., **15**, 201(1962)
- 17) S. Andersson and A. D. Wadsley: Acta Crystallogr., **15**, 194(1962)
- 18) S. Andersson and A. D. Wadsley: Acta Crystallogr., **14**, 1245(1961)
- 19) E. Washburn and E. Bunting: J. Res. Nat. Bur. Stand., **12**, 239(1934)
- 20) C. Gicquel, M. Mayer, and R. Bouaziz: C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, **275**, 1427(1972)
- 21) R. Bouaziz and M. Mayer: ibid., 272 1874 (1971)
- 22) E. K. Belyaev, N. Sh. Safiullin, and N. M. Panasenkov: Inorg. Mat., **10**, 78(1968)
- 23) M. Dion, Y. Piffard, and M. Tournoux: J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 917(1978)
- 24) A. D. Wadsley and W. G. Mumme: Acta Crystallogr., **B 24**, 392(1968)
- 25) 藤木良規, 泉 富士夫, 大坂俊明, 渡辺 遵: 窯業協会誌, **85-10**, 476(1977)
- 26) 渡辺 遵, 三橋武文, 発表: 1976年4月, 日本化学会第34回春季年会.

3.2 高純度ブルーカイトの合成

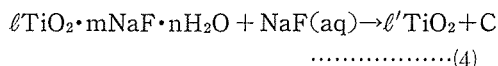
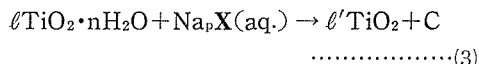
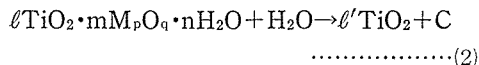
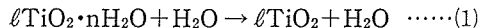
3.2.1 緒言

ブルーカイトの合成に関する歴史は古く、既に、19世紀中頃に、DaubreeやHeutefeuilleらの先駆的研究¹⁾が報告されている。しかし、1940年代に、Pompfilow & Iwantschew²⁾は、それまでの合成方法ではブルーカイトは合成できなかったことを報告している。したがって、信頼できる報告としては、1956年のGlemser & Schwartzmann³⁾の報告が最初のものであろう。それ以来、数報の合成例が発表されているが、合成方法としては^{3-6, 8)}、チタンアルコキシドの加水分解物(非晶質ゲル)、又はTi金属やTiCl₃の酸性水溶液溶液⁷⁾を出発物質にするか、NaOH⁹⁾やNa₂CO₃¹⁰⁾を安定化剤として用いていることが注目される。しかしながら、ブルーカイトの合成に関する本格的な研究は少なく、我々の追試実験によれば、今までの合成方法では、純粋なブルーカイトを調製することは困難であった。また、従来の研究では、合成相のキャラクタリゼーションもほとんど行われていない。本報では、熱水条件下におけるブル

ーカイトの生成条件、純粋な相の調製方法、及び合成ブルーカイトのキャラクタリゼーションについて報告する。

3.2.2 実験

17℃の融点をもつプロポキシドチタン(東京化成工業)を0~30℃の純水に滴下し、非晶質のTiO₂・nH₂Oゲルを得た。このゲルを十分に洗浄後、P₂O₅を用いて、0~40 hrsにわたって真空乾燥し、出発物質A(ゲルA)とした。TiCl₄とNH₄OHとの中和反応で得た非晶質のTiO₂nH₂Oを、十分に洗浄後、P₂O₅上で真空乾燥し、出発物質B(ゲルB)とした。TiCl₄とLi(OH), Na(OH), K(OH), Mg₂(OH)₂CO₃, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂との直接の中和反応又はNH₄OHを用いての中和反応によって、0~40at%Mにわたる組成の各種の共沈ゲルℓTiO₂・mM_pO_q・nH₂O(ここで、M=Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba)を、更に、1MのNaF溶液に所定量のプロポキシドチタンを滴下し、共沈ゲルℓTiO₂・mNaF・nH₂Oを調製した。以上の各種の出発物質を用いて、熱水条件下で以下のような反応を行った。



ここで、ℓ, ℓ', m, n, p, qは整数で、X=OH⁻, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, HCOO⁻, CH₃COO⁻, CO₃²⁻, B₄O₇²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, WO₄²⁻, MoO₄²⁻で、CはTiO₂以外の生成物を示す。また、共沈ゲルの組成は、残液中のイオン濃度、又は、大気中における焼成物中の化合物の存在比から決定された。水熱処理において、通常、約1 ccの体積の反応物は50×5mmφのAg管に充填、封入され、80~600℃, 0.2~2 Kb, 0.5~22℃の条件下で熱水処理が行われた。溶液の水素イオン濃度はpH試験紙で測定された、生成物中の固相は、水洗、乾燥後、粉末X線回折法によって調べられた。ブルーカイトとアナターゼの混合物中の両者の存在比は、回折ピークの強度比I₁₂₀^B/(I₁₂₀^B+I₁₀₁^A+I₁₁₁^B)から求めた。この際、上式の比の値が0.53の場

合, ブルーカイト100%とした。また, アナターゼとルチルの混合物における両者の存在比は Spurr & Myers¹⁴⁾の方法で決定された。一部の試料は粹砕実験を行い, また, DTA, SEM, 分光分析, 湿式分析, 熱重量分析, 粉末X線回折, 高温X線回折などの方法によってキャラクターゼーションが行われた。

3.2.3 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の結晶化によるブルーカイトの生成

図10に, 室温, P_2O_5 上で真空乾燥した gel A の DTA 曲線を示す。80~250°C で脱水反応による吸熱ピークがあり, 280~440°C で発熱ピークが観測された, このような大気圧下での加熱過程では, アナターゼのみが晶出し, ブルーカイトは全く生成しなかった。図11はゲルAの熱水処理(条件: 1 kb, 0.5 hr)によって晶出したアナターゼの(101)反射の半価幅の逆数を処理温度に対してプロットしたものである。この結晶化反応の特徴はアナターゼと少量($\leq 10\%$)のブルーカイトが同時に晶出し, 更に, このブルーカイトはアナターゼの粒成長又は格子歪の解放が顕著に起こる温度($\sim 300^\circ\text{C}$)で消失する(アナターゼに転移すること)である。一方, ゲルAの低温熱水処理(条件: 1 kb, 130°C, 130hrs)によって生成したアナターゼ(91%)とブルーカイト(9%)の混合物の摩砕処理によって, アナターゼはブルーカイトに転移した(図12), この事実は, 歪の導入により, アナターゼはブルーカイトに転移すること

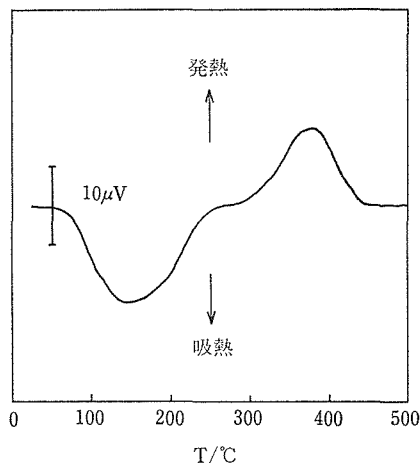


図10 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の DTA 曲線
昇温速度: $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 試料: gel A

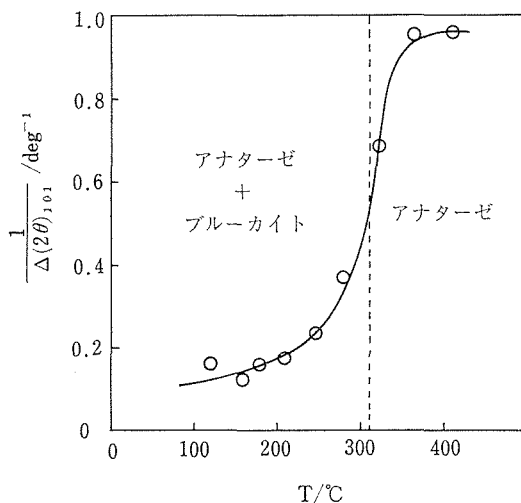


図11 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の熱水中結晶化反応
縦軸は(101)_{アナターゼ} 反射の半価幅の逆数, 310°C でブルーカイトは消失した。反応条件: 1 kb, 0.5 hr. 出発物質: gel B.

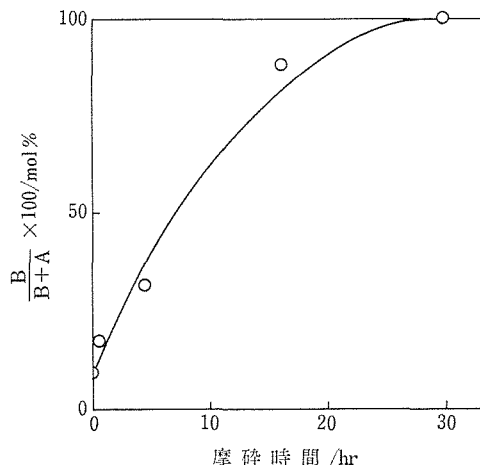


図12 低結晶混合物(アナターゼ+ブルーカイト)の摩砕処理

試料: gel Aの結晶化生成物(1kb, 130°C, 130 hrs): アナターゼ91%+ブルーカイト9%

を示している。5章で示されているように, 熱力学的にはアナターゼよりブルーカイトの方が安定であるので, ブルーカイト→アナターゼの反応は特殊な条件下でのみ可能となるはずである。この場合は, 微粒子の溶解反応のためブルーカイトが消失したと考えるのが妥当であろう。(3.2.7 参照) 一般に, 比表面積が大きくなると, 溶解度は大きくなり, 溶解速度は比表面積に比例する¹¹⁾。

温度の上昇と共に溶解速度は大きくなるが、更に図11でみられる250~350℃間の結晶性の急激な変化は、低結晶性アナターゼの結晶構造内部に取り込まれていた H_2O (約3 wt%) の脱水 (図13) と関係があるらしい、共存しているブルーカイトにも類似の脱水現象があると推定されるので、量的に少量で、しかも低結晶性ブルーカイトは温度上昇と脱水現象が重って、溶解速度が急激に増大し、圧倒的に多量に存在するアナターゼが種結晶のような作用をするのであろう。Schwarzmann & Ognibeni⁸⁾ は我々が用いたものと同じ出発物質 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を1500 kb 以上の高圧下で熱水処理をすることにより、300℃ 以下で純相のブルーカイトが生成し、それはアナターゼから転移したものであることを報告している。しかし、我々の実験によれば、 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ゲル A) からのブルーカイトの生成量は、加水分解の条件 (温度を0℃~100℃ までかえた) や処理圧力 (0.2~2.5kb) に依存しなかった。ただし、ブルーカイトの消失温度は約300℃ で我々の結果と一致している。また、Knoll⁵⁾ は同様な出発物質を室温で熟成することによりアナターゼの生成量が増加すること (大気中で加熱したとき) を報告しているが、我々の実験ではそのような兆候は観察されなかった。文献と我々の実験結果との差異は大きく、その原因を実験的に明らかにすることはできなかった (3.2.9 参照)。なお、摩砕処理による相変化に

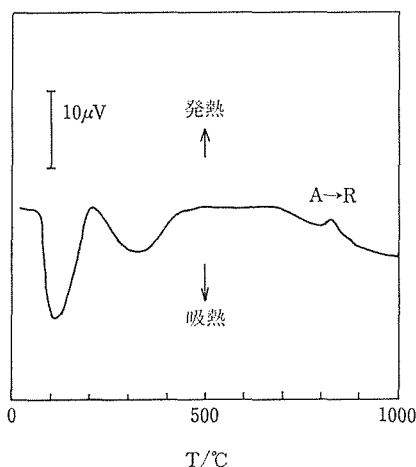


図13 低結晶性混合物 (アナターゼ+ブルーカイト) の DTA 曲線
試料は図12と同じ

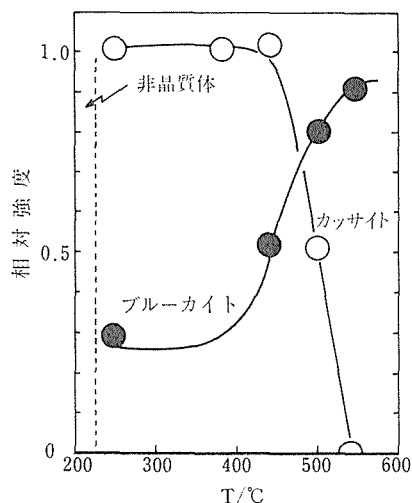


図14 Ti-Ca 共沈ゲルの結晶化反応
出発物質: 20% Ca-共沈ゲル, 反応条件:
1 kb, 0.5 hr, 縦軸は $I_{121}^{\text{カッサイト}} / (I_{121}^{\text{ブルーカイト}} + I_{101}^{\text{アナターゼ}})$ 又は $I_{121}^{\text{ブルーカイト}} / (I_{121}^{\text{ブルーカイト}} + I_{101}^{\text{アナターゼ}})$ を示す

ついては、Knoll⁵⁾ や山口ら¹²⁾ によって報告されているが、彼らの結果は、定性的には、我々の結果と良く対応している。

3.2.4 ブルーカイトの生成に対する陽イオンの効果

Keesmann⁹⁾ は、NaOH はブルーカイトの生成に対し安定化剤として作用すること、また、Schwarzmann & Ognibeni⁸⁾ は NaF 水溶液はブルーカイトの結晶成長を促進する鉱化剤として作用することを報告している。我々は、NaOH や NaF 以外の安定化剤又は鉱化剤について検討した、まず、Ti と各種の陽イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+}) との共沈ゲルの水熱条件 (1 kb, 250℃, 24hrs) 下での結晶化反応 (反応式(2)) を調べた。その結果、 Na^+ 以外に、 Ca^{2+} もブルーカイトの安定化剤として作用することが判明した¹⁵⁾。

実験の結果、0~40 at % Ca-共沈ゲルの結晶化反応の中で、20% Ca 組成のものが、ブルーカイトの生成量が最も多いことが分った。図14は20% Ca 組成のゲルの結晶化の過程を示したものである。反応時間はすべて、0.5 hr であった。200℃ 以下では、ゲルは非晶質であったが、250℃ では、アナターゼ、ブルーカイト、カッサイト (Ca

$\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ が同時に晶出した。この反応は次式で表わされた。

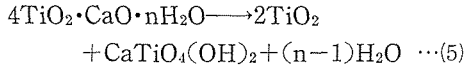


図14に示されているように、400℃以上ではブルーカイトの生成量が明らかに増加し、それと同時にカッサイトの減少が観察された。この事実は、ブルーカイトはカッサイトの分解生成物の一つとして生成することを示している。

図15は、0～25 at% Ca-共沈ゲルの220hrs後の生成物の関係を示したものである。反応は1kbの圧力下で行った。図に示されているように、約8%以下のCa組成の共沈ゲルからは、 TiO_2 相としてはアナターゼのみが晶出し、ブルーカイトは生成しなかった。しかし、Ca濃度が8%を越える場合、ブルーカイトの生成量はゲル中のCa濃度の増加と共に多くなり、20% Ca組成のとき最大になった。この系では、ルチルは550℃の実験のとき初めて生成したが、10% Ca組成のときのみ、465℃でも認められた。310℃以下では、 TiO_2 相と共存する主な固相はカッサイトで少量ではあるが同定不能の化合物も共存した。465℃以上では、ペロブスカイトのみが TiO_2 相と共存した。したがって、高温におけるゲルの結晶化反応は次式で表わされた。

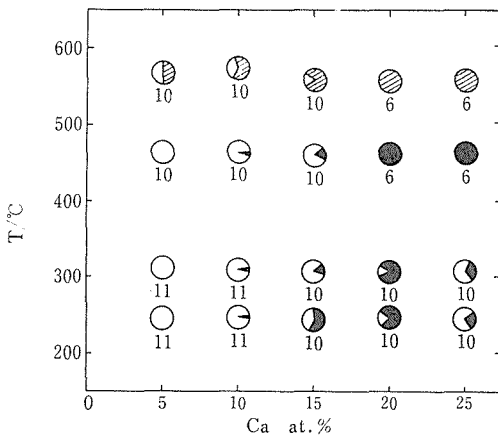
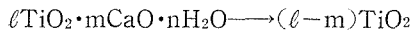
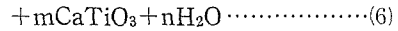


図15 $\ell\text{TiO}_2 \cdot m\text{CaO} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ 系の反応図

反応条件：1 kb, 220 hrs.

丸の中の白、斜線、黒の部分は、アナターゼ、ルチル、ブルーカイトの生成比を示す。丸の下の数字は生成系中の溶液のpHを示す。



この系では、時間の経過と共にアナターゼはブルーカイトに変化した。また、生成物中の溶液のpHは、ブルーカイトよりアナターゼが多量に生成している場合の方が、より高いことが注目される。Keesmannは、酸性溶液中ではルチル、中性ではアナターゼ、アルカリ性ではブルーカイトが生成しやすいことを報告しているが、この系ではKeesmannの議論は成立していない。なお、 Na^+ と Ca^{2+} については、それぞれのイオンを吸着した $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と H_2O の反応によっても、ブルーカイトが生成したが、 Ca^{2+} を含む系では、必ず TiO_2 相以外の因相が生成し、高純度なブルーカイトを合成するという立場からは、 Ca^{2+} は良い安定化剤ではなかった。

3.2.5 ブルーカイトの生成に対する陰イオンの効果

$\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (gel B)と各種のナトリウム水溶液の反応を調べた。 Na^+ はブルーカイトの生成に対して安定化剤として作用するので、反応式(3)によってブルーカイトの生成に対する陰イオンの影響を調べることを試みた。実験は反応系のNa濃度がTiに対して30at%になるように、また、溶液濃度は完全溶解した場合は1M濃度になるように調製した。反応は280℃、1 kb, 240 hrsの条件で行った。表1に、実験結果を示した。この表では生成物は TiO_2 相と溶液の水素イオン濃度のみ

表1 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に対する主なNa塩の作用

Na 塩		生 成 相	
NaF	(8.0)	B + A	(8.8)
NaCl	(6.0)	A	(6.0)
NaOH	(>13)	B + A	(>13)
NaNO_3	(5.8)	A	(6.6)
CHOONa	(6.2)	A	(8.6)
CH_3COONa	(6.8)	A	(6.6)
Na_2SO_4	(5.2)	A + R	(6.6)
Na_2CO_3	(12.2)	B + A	(12.2)
$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$	(9.2)	B + R	(10.0)
Na_2WO_4	(10.0)	—	(8.8)

反応式： $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_p\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{C}$, Xは陰イオン, Cは TiO_2 以外の生成物を示す, 反応条件：1 kb, 280℃, 140 h, 反応系のNa濃度は40 at%。
A：アナターゼ, B：ブルーカイト, R：ルチル。

表2 ブルーカイトの安定化剤と反応の特徴

安定化剤	反 応 の 特 徴
NaF	Bの粒成長迅速 (<10 μ m), チタン酸塩を生成しない
NaOH	チタン酸塩を生成, Bの粒成長遅い
NaCO ₃	チタン酸塩を生成, Aの粒成長速い
Na ₂ B ₂ O ₇	Rが生成しやすい, チタン酸塩は生成しない, Bの粒成長遅い
Ca(OH) ₂	チタン酸塩を生成, Bの粒成長遅い

A: アナターゼ, B: ブルーカイト, R: ルチル

に注目し, 他の化合物は除かれている. その結果, NaOH と NaF 外にも Na₂CO₃ 及び Na₂B₂O₇ が安定化剤として作用することを見いだした. しかし, これらの安定化剤の作用はお互いにかかなり異っている. 高純度ブルーカイトを合成する立場から, 関連研究の結果も含めて, これらの反応の特徴を, 表2に要約した. NaOH, Na₂CO₃ 及び Ca(OH)₂ を使用した場合は難溶性のチタン酸塩が TiO₂ 相と共生しやすく, また, Na₂B₂O₇ はルチルが生成しやすく, ブルーカイトの粒成長も遅い, それに対し, NaF は数 μ m 程度までは, 比較的粒成長が速く, 難溶性の化合物を生成しないので, ブルーカイトの合成には, これらの安定化剤の中では, 最適と判断された. しかし, 比較的低温ではアナターゼと共生しやすく, より高温ではルチルが生成しやすいため, TiO₂·nH₂O と NaF 水溶液の反応を詳細に検討した.

3.2.6 ブルーカイトの生成に対する NaF の効果

まず, 反応系の Ti と Na の量比と TiO₂ 相の生成関係を調べた. P₂O₅ 上で真空乾燥した TiO₂·nH₂O (gel A) 30mg に所定量の NaF と 100 mg の H₂O を Ag tube に充填, 封入し, 1kb, 216 h の条件で反応を行った. 実験結果を図16に示した. Na が5~10at% より高濃度側で, また, 450℃以下でブルーカイトが生成した. しかし, ほとんどの領域で, アナターゼと共生し, 純相としてのブルーカイトの生成領域を見いだすことはできなかった. 次に, 反応時間を変えた実験も行い, ブルーカイトの生成量と量の関係を調べた. その結果を図17に示した. この図から明らかなように, ブルーカイトの生成量は Na 量が5at% 以上に50at% 程度までは, ブルーカイトの生成量は,

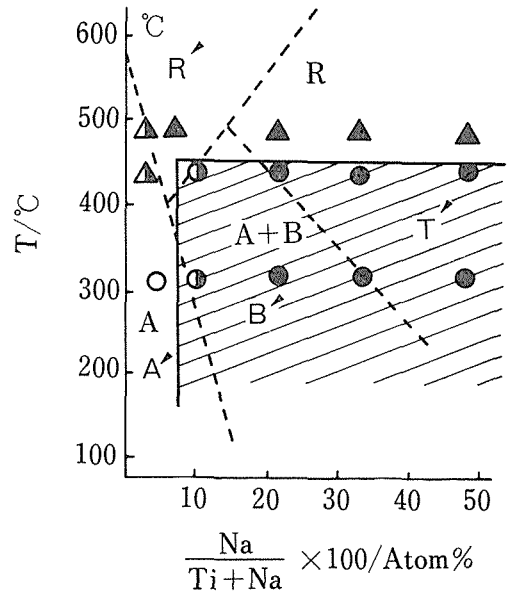


図16 TiO₂·nH₂O-NaF (aq) 系の反応図
反応条件: 1 kb, 216 h, A: アナターゼ, R: ルチル, B: ブルーカイト, T': チタネイト
斜線部はブルーカイトの生成領域を示し, 点線は('相) Keesman の結果を示す.

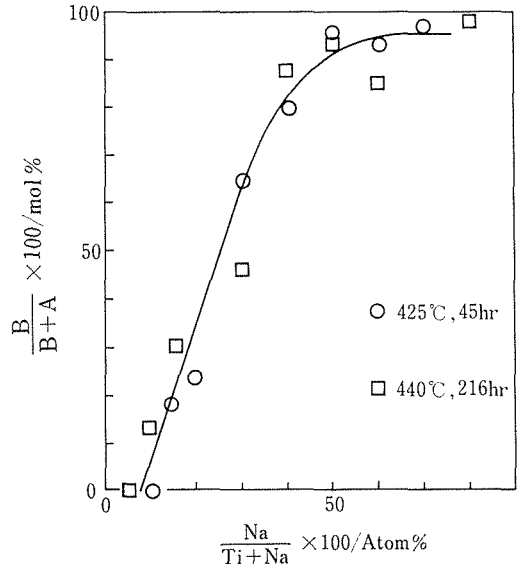


図17 TiO₂·nH₂O-NaF (aq) 系における NaF 量とブルーカイト生成量の関係

反応条件: 1 kb.

反応系の Na 量と共に増加する傾向にあるが, 反応時間が20hrsを越える場合は, 反応時間にあまり依存しなかった. 50at% Na 以上の領域では, ブルーカイト量はほぼ一定で, 共存するアナター

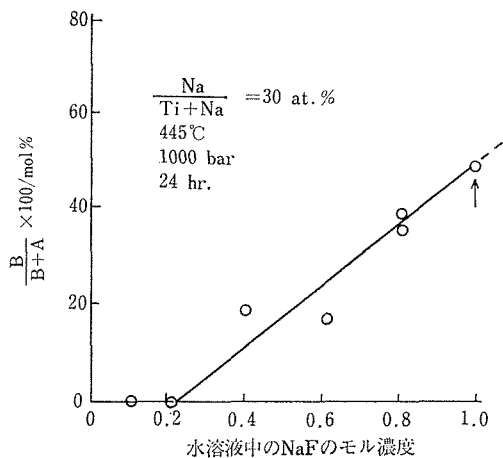


図18 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{NaF}(\text{aq})$ 系における溶液濃度とブルーカイト生成量の関係

ぜの量はこれ以上には減少しなかった。NaF は H_2O 中ではほぼ完全解離しているので、図17の結果から、ブルーカイトの生成量は $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に吸着された Na^+ と F^- の量によって支配されていると推定される。吸着量は溶液中の NaF 濃度に依存するはずである。図18によれば、ブルーカイトは NaF 濃度が、0.2M 以下(30 at%Na)のとき全く生成せず、それ以上では、溶液濃度の増加と共に比例的に増加する。なお、この実験は反応系の Na 量は 30 at% とし、445°C、1 kb、24 hrs の条件で行われた。上の結果からは、NaF の吸着量をできるだけ増加させることにより、純相としてのブルーカイトの合成が可能になることが期待される。しかし、NaF の水への溶解度は 25°C で 0.95 M で、高温下における溶解度は不明であるが、著しくは大きくならない ($\leq 25\%/100^\circ\text{C}$) と推定されるので、 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ の反応系では吸着量に限界がある。次に、 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ への NaF の吸着量を増加させる方法として共沈ゲル法を検討した。

3.2.7 共沈ゲル法によるブルーカイトの合成

図19は共沈ゲル $\ell\text{TiO}_2 \cdot m\text{NaF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の組成とブルーカイトの生成量の関係を示している。ここで、共沈ゲルは次のように調製した。飽和溶液に近い 0.95 M NaF 水溶液に、所定量のプロポキシドチタンを滴下し、加水分解によって生成した沈殿(共沈ゲル)を 0.95 M NaF 水溶液で十分に洗浄後出発物質とした。共沈ゲル ($\ell\text{TiO}_2 \cdot n\text{NaF} \cdot$

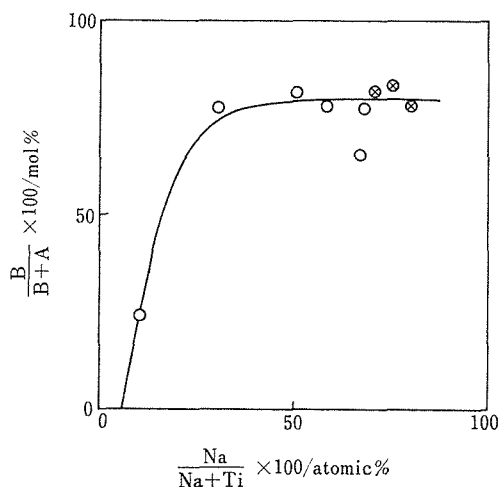
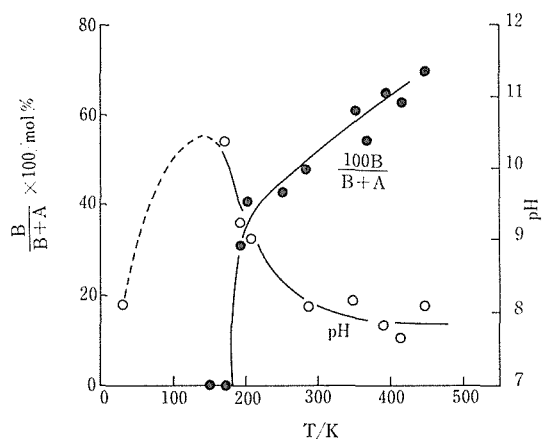


図19 共沈ゲル $\ell\text{TiO}_2 \cdot m\text{NaF} \cdot nr\text{H}_2\text{O}$ の組成とブルーカイト生成量の関係
反応条件：1kb, 12 hrs.

⊗はルチルが共生したことを示す。

$n\text{H}_2\text{O}$) の組成は全口過液の一部を蒸発乾固し、残った NaF 量から計算した。未乾燥のゲルを Ag 管に充填、封入し、水熱処理を行った。 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaF}(\text{aq})$ の反応と比較した場合、共沈ゲル法では、ブルーカイトの生成速度(アナターゼの消失速度)がかなり速く、また、低 Na 領域でもブルーカイトの生成量が多かった。また、この方法では 30 at% 以上の Na 領域においてブルーカイトの生成速度は、ほとんど組成に依存しなかったが、70 at% 以上の高 Na 領域では、アナターゼ以外にルチルが生成し、Na 量の増加と共にルチルの生成量も急激に増加した。したがって、ブルーカイトの合成に適した組成範囲は 40~60 at% Na と結論された。今まで、ブルーカイトの生成速度については詳しく検討されてこなかったが、NaF を用いる場合、いずれの方法でも、300°C 以上では反応時間が 20~30 hrs を越えると、アナターゼからブルーカイトへの転移速度は非常に遅い。すなわち、ブルーカイトの生成量はゲルの結晶化の初期段階で規定されている可能性が強い。

図20は 50 at% Na 組成の共沈ゲルの熱水下における結晶化の初期反応を示している。このゲルの結晶化温度は、180~200°C で、アナターゼとブルーカイトが同時に晶出した。反応初期の段階で

図20 共沈ゲル $\text{TiO}_2 \cdot \text{NaF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の結晶化反応

反応条件：1 kb, 0.5 hr, ○：ブルー
 カイト, ●生成系の溶液の pH

は、アナターゼ→ブルーカイトの変化は速やかに進行し、同時に、ブルーカイトの結晶粒子も 400 Å から 1000 Å 程度まで急速に成長した。結晶粒子が 1000 Å に成長すると、アナターゼからブルーカイトへの転移速度もかなり遅くなった。図21は 1000 Å を越えた粒子の 440°C における転移曲線を示している。440°C の場合、反応時間が 0.5 hr 以内で 70% のブルーカイトが生成するが、100% のブルーカイトを得るには 20 hr 以上を要した。定性的には、この転移速度は粒子の比表面積が大きいほど速い、溶解速度は比表面積に比例するので、 $\text{TiO}_2\text{-NaF(aq)}$ 系におけるアナターゼ→ブルーカイト転移は溶解析出反応によると考えられる。アナターゼの粒子があまり大きくなると、ブ

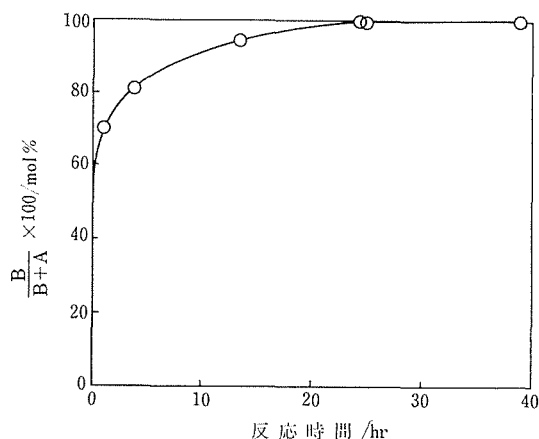


図21 ブルーカイトの生成速度曲線

出発物質：図20と同じ、反応条件：1 kb, 440°C

ルーカイトとアナターゼの自由エネルギー差は小さい ($< 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) ので、両者の溶解度の差も小さく、両相は永続的に共存する可能性がある、したがって、純相として、ブルーカイトを合成するためには、結晶化の段階でアナターゼの生成をできるだけおさえ、アナターゼの粒子をできるだけ細分化することが望ましいと考えられる。共沈ゲル法は $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaF(aq)}$ の反応と比較して、これらの点に優れている。この方法により、多量 ($> 1 \text{ g}$) のブルーカイト試料を合成するときは、50 at% 組成の未乾燥共沈ゲルを 30 cc のふた付白金容器に充填し、0.95M NaF 溶液と共に、80cc の反応容器を用いて、 $1 \pm 0.2 \text{ kb}$, $440 \pm 5^\circ\text{C}$, $48 \pm 2 \text{ hrs}$ の条件で水熱処理を行い、純相のブルーカイト試料 (PB) を合成した。

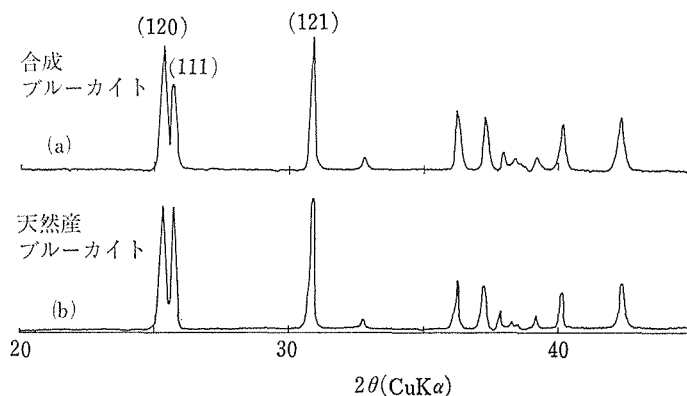


図22 ブルーカイトの粉末X線回折図形

(a)は合成ブルーカイト (b)は米国アルカンサス産の天然ブルーカイト

3.2.8 合成ブルーカイトのキャラクタリゼーション

(イ) 結晶性と相の純度

合成ブルーカイトの代表的な粉末X線回折パターンを、米国アルカンサス産の天然ブルーカイトのパターンと共に、図22に示した。合成結晶の結晶性は十分に良く、回折ピークのラインブロードニングは全く認められなかった。天然結晶との差異は、回折ピークの強度比に関して認められた。(120)と(111)の強度比は天然結晶の場合、ほぼ1:1であったが、合成結晶では1:0.9~0.7程度まで変化した。相の純度については、通常、アナターゼとブルーカイトの混合物の場合、量比は $I_{121}^B / (I_{101}^A + I_{120}^B + I_{111}^B)$ (但し、 $d_{101}^A = d_{120}^B = 3.51\text{\AA}$) が0.53のときブルーカイトが100%として求めた。しかし、アナターゼのすべての回折ピークはブルーカイトのピークと重なっていること、更に、合成結晶では回折強度比が変化することから、混合物の回折図形から多量のブルーカイト中の少量のアナターゼを識別することは不可能であった、しかし、NaF溶液中で合成したアナターゼ及びブルーカイト試料のルチルへの転移温度(大気中、加熱速度: 20°C/min)は、それぞれ、1030°C~1130°C及び930~1020°Cであったので、1030°C(20°C/min)まで熱処理をした試料の回折図形から、微量(~0.5mol%)のアナターゼの定量を行うことができた。この方法により、共沈ゲル法で合成したブルーカイト試料(PB)は純相であることを確認した。

Siを内部標準として、最小2乗法で格子定数を求めた合成結晶の格子定数は $a_0 = 5.4486 \pm 0.0003\text{\AA}$ 、 $b_0 = 9.1726 \pm 0.0005\text{\AA}$ 、 $c_0 = 5.1361 \pm 0.0002\text{\AA}$ 、 $v = 256.69 \pm 0.02\text{\AA}^3$ であった。同時に測定した天然結晶と比較すると、格子定数は0.1~0.14%ほど、また、体積については0.37%ほど小さい値を示した。なお、合成結晶を900°C(20°C/min)まで加熱しても、格子定数には変化が認められなかった。

(ロ) 化学的純度

表3に合成結晶の湿式及び分光分析値を示す。一般に天然ブルーカイトの化学的純度はかなり悪く、1~5 wt%の金属不純物を含有している¹³⁾。我々の合成した試料の金属不純物は0.03 wt%

表3 合成ブルーカイトの湿式及び分光分析値

不 純 物	重量パーセント
Na	0.02, 0.08*
F	0.03
Fe, F	~0.00 X
Cr, Cu, Zr	≤0.001
Mn, Pb, Ag	~0.000 X

*: 温水のみで洗浄した場合、他の場合は、温(1:1)HNO₃で洗浄。

で、ほぼ同程度のFを含んでいた。表3によれば、温水で十分に洗浄した合成結晶のNa含有量は0.08 wt%であるが、1:1 HNO₃で加熱洗浄した結晶のNa含有量は0.02 wt%まで減少した。この事実、Naは結晶表面に濃集しているが、それは単に吸着しているのではなく、TiO₂と結合して特殊な表面層を形成していることを暗示している。熱量重量分析の結果によれば、250~1250°Cで0.04~0.07 wt%ほど減量した。これは結晶中のOH⁻の脱水によるのか、 $\frac{1}{2}\text{O}_2$ とF₂との交換反応によるのかは明らかにできなかった。以上の結果、合成ブルーカイト(PB)の化学的純度は99.85%以上と判断された。

(ハ) 転移温度

純相のブルーカイト試料(PB)のDTA曲線と高温X線回折計による(120)反射の温度に対する強度変化 I_{120}^B を図23に示す。これらの図では、装置による基線の変化は補正してある。熱処理をしない合成試料のDTA曲線(I)において、750°Cから1020°Cにわたって(加熱速度: 20°C/min)、発熱ピークが観察されたが、熱処理(20°C/min)を行うと、処理温度領域の発熱ピークは観測されなかった。DTA IIは900°C(20°C/min)まで加熱処理をした試料のDTA曲線である。一方、熱処理をしない試料の I_{120}^B はブルーカイトからルチルへの転移は940°C%1020°C(20°C/min)の間で起こることを示している。したがって、750°C以上で観測される発熱ピークの大部分は結晶中のFイオンが大気中のO₂と置換すること(酸化反応)による発熱の可能性が大きい。このことは、熱処理によって、合成試料の色が青から帯黄白色に変化することからも支持される。なお、NaOHを用いて合成した試料(ブルーカイトとアナター

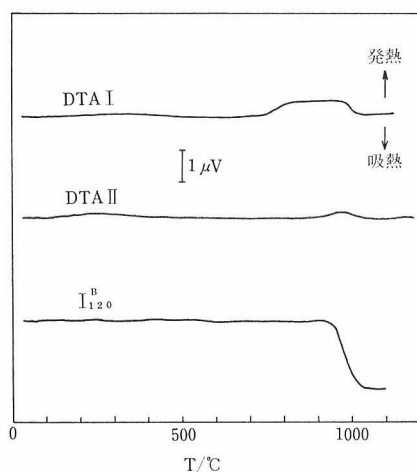


図23 合成ブルーカイトのDTA曲線

及び(120)反射の強度変化。

DTA Iは熱処理をしない試料(PB), DTA IIは900°Cまで熱処理をした試料のDTA曲線を示す。 I_{120}^B は高温X線で測定した。

ゼの混合物)は白色であることから、青色は結晶中の F^- イオンに起因すると考えられた。高温(>900°C)になると、一般に、DTAの基線の変動が大きく、相転移だけによる発熱ピークを観察することはできなかった。ただし、天然結晶の場合、相転移による発熱ピークは明瞭に観察され、転移熱は $0.2 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ と推定された。合成結晶の転移温度(940°C~1020°C, 20°C/min)は、天然結晶の転移温度(880°C~960°C, 20°C/min)より高かったが、転移温度直下(930°C, 20°C/min)まで熱処理をすることにより、30~40°Cほど低下した。この事実は、 F^- イオンがブルーカイトを安定化していることを暗示している。

(二) 結晶の形態

合成結晶(PB)のSEMの写真を図24(a)に示した。粒子の大きさは3~15 μm の間に分布しており、水熱処理時間を200 hrsまで延長しても、最大粒径の大きさには変化がなかった。また、個々の粒子は平らな面をもち、単結晶の特徴を有している。このことは、NaF溶液中では、溶解析出反応によってブルーカイトが成長したことを示している。図24(b)は、輸送法によって合成した比較的大きなブルーカイト単結晶を示している。NaF+HF+Na₂CO₃を溶媒とし、溶質(試料としてPB

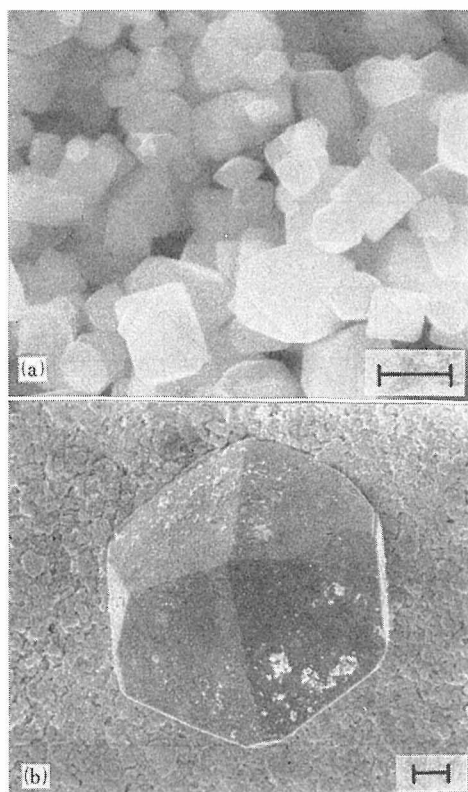


図24 合成ブルーカイトの粒径と形態

——| : 10 μm , (A)は試料PB, (B)は輸送法で育成した単結晶試料のSEM写真である。

を用いた)部より、約30°Cほど低温部(高温部は440°C)に析出したものである。約80 μm まで成長させるのに1ヶ月を要した。この実験から、NaF溶液中へのTiO₂溶解度(<450°C)は極めて低いと推定された。

3.2.9 ブルーカイトの生成機構

通常のTiO₂·nH₂Oの結晶化反応では、アナターゼはルチルのみならずブルーカイトよりも熱力学的には不安定であるにもかかわらず、アナターゼが生成する。それに対しブルーカイトは、下記のような特殊なTiO₂·nH₂Oを出発物質として用いた反応から生成する。

(1) エチル及びプロピルチタネイトの加水分解によって生成したTiO₂·nH₂Oの結晶化反応(熱、摩砕及び水熱処理)

(2) 安定化剤を含んだTiO₂·nH₂Oの熱水中結晶化反応。一方、ルチルはTiO₂·nH₂Oの結晶化

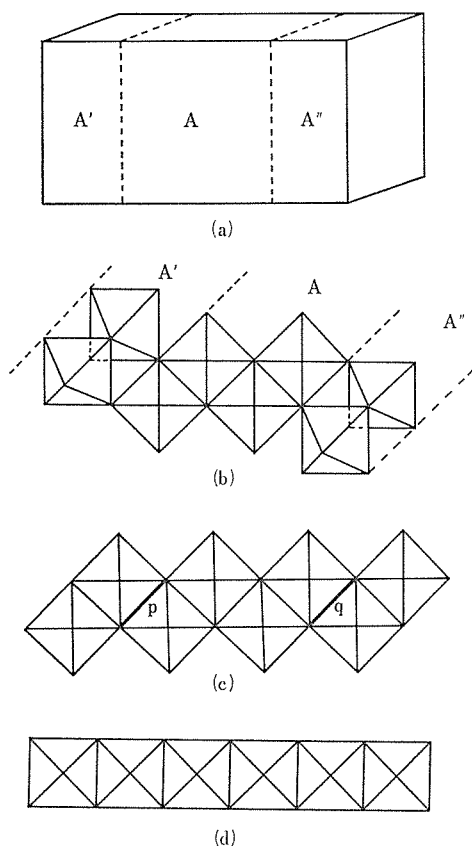


図25 ルチル、アナターゼ及びブルーカイトの特徴的な鎖構造の比較

(a)ブルーカイトの単位格子、A'、A、A''の部分は近似的にはアナターゼ構造と同一で、それぞれの接合面は TiO_6 八面体の頂点共有で接している。(b)ブルーカイト、(c)アナターゼ、(d)：ルチル。(c)図で TiO_6 八面体の稜共有をしている p、q 部で鎖の切断が起こり、頂点共有するように TiO_6 八面体を変形すると(b)に等しくできる。ただし、いずれも模式的関係を示す。

反応からは直接は生成しにくい。

これらの事実は TiO_2 準安定相の生成条件は、主に準安定相の核生成条件に支配されていると考えられる。

一般に、核生成の活性化エネルギーを $4g^*$ とすれば、核生成速度 J は $\exp(-4g^*/kt)$ に比例する。したがって、 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の結晶化反応において A (アナターゼ) が選択的に生成するということは、 $4g_A^* \ll 4g_B^*$ 、 $4g_R^*$ (B：ブルーカイト、R：

ルチル) であり、一方、ブルーカイトが生成する場合は A が共生しやすいので、 $4g_B^* \approx 4g_A^* \ll 4g_R^*$ であると解釈できる。古典的な核生成論によれば、核が球形であるとすれば、 $4g^* \propto \sigma^3$ である。ここで σ は母相と核との間の界面エネルギーを示す。母相と核の構造的整合性が良ければ、すなわち、両者の構造が類似していれば、 σ は小さくなるので、準安定相であっても、核生成が起こるのである。したがって、 TiO_2 多形の成因は母相 ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゲル) の構造と結びついた核生成に支配されていると考えるのが妥当であろう。

アナターゼ、ブルーカイト及びルチルの結晶構造の中に、図25に示すような酸素八面体が連結した鎖状構造を見いだすことができる。ルチルは直線的鎖構造をもっている。アナターゼはジグザグ鎖構造で、ブルーカイトはアナターゼと同様なジグザグ鎖をもっているが、酸素八面体4個分で切れている。これらの鎖構造からみれば、ルチルと比較した場合アナターゼとブルーカイトは構造的に良く類似しており、両者の中ではブルーカイトの方が、乱れが大きいといえる。

以上の事柄から、通常非晶質 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、短範囲構造として、アナターゼに特徴的な比較的に長いジグザグ鎖 ($n \geq 5$, n は酸素八面体の数) をもっていると仮定すれば、この鎖を短かく切断し、隣接した酸素八面体を頂点共有するような作用が動けばブルーカイトの核生成の確率が大きくなると推論される。エチル及びプロピルチタネイトから調製した $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、すでに加水分解の段階で上に述べたような乱れたジグザグ鎖状のポリマーが生成することが予想される。ポリマーの乱れの程度が加水分解の条件に敏感であるとする、実験結果 (ブルーカイトの生成量) の再現性が乏しいことが納得できる。一方、ゲルの摩砕効果は鎖の乱れを一層促進することに対応し、ブルーカイトの生成を促すと考えられるが、過度の摩砕処理は、特徴的なジグザグ鎖を破壊し、最安定相であるルチルの核生成を、相対的に、容易にするであろう (この実験的裏付けは諏訪¹⁶⁾らの報告にある)。

次に、安定化剤の効果について考察する。溶液中の金属イオン及び陰イオンは $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に吸着する。NaF の場合、ジグザグ鎖内の OH^- と F^-

とが交換し(図10のpH変化から推定), TiF_6^{2-} のような錯イオンを形成することにより, 鎖を切断し, Na^+ はブルーカイト構造をもたらすように酸素八面体を頂点共有するのに役立つような歪を与えるものと推定される. この点で, 安定化イオン Na^+ と Ca^{2+} のイオン半径 (0.99 及び 0.98Å) が近いことが注目される. ブルーカイトの生成量は NaF の量が 0.3~0.5(= $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ti})$) になるまでは NaF の量に比例する(図8, 9, 10). このことは, 吸着によって, ゲルの平均的短範囲構造がアナターゼ的からブルーカイト的に変化する. すなわち, 平均値の意味で $\sigma_A \ll \sigma_B$ から $\sigma_B \leq \sigma_A$ になったと解釈される. しかし, 吸着量が過度になると(共沈法で Na 量が ~70at % 以上の場合), 過度に摩砕したと同じ理由でルチルの核生成の方が容易になると考えられる(図19参照).

3.2.10 結論と今後に残された問題

(1) 結論

$\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ゲルの各種条件下の結晶化反応を調べ, 熱水溶液中では, ブルーカイトの生成に対して, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が新たな安定化剤であることを見いだした. また, 熱水中における各種塩の効果を調べた結果, NaF 及び NaOH 以外に, Na_2CO_3 や $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ もブルーカイトの生成に有効に作用したが, 高純度ブルーカイトを合成するには NaF が最適であることを確認した. NaF を用いた結晶化反応を詳細に検討し, プロポキシドチタンを NaF 水溶液中で加水分解することにより調製した共沈ゲルから, 高純度ブルーカイトが合成できた. この合成相は 0.07 wt% ほどの OH^- 又は F^- を含んでいたが, 純度は 99.85% で, 十分に結晶性も良く, 粒径は 3~15 μm ほどであった. TiO_6 を単位としたジグザグ鎖の切断, 歪モデルからブルーカイトの成因を考察した.

(2) 今後に残された問題

共沈ゲル法の場合でも, 時に, アナターゼが多量に共生することがあった. 再現性良くブルーカイトを合成するためには, NaF より安定な安定化剤を探す必要がある. ブルーカイト単結晶の育成は十分には検討できなかった. 適当な溶媒や種結晶などの検討が必要である.

ブルーカイトの安定化機構は推論の域をでなかった, 他の系の準安定相も含め, より系統的な成

因論の展開が望まれる.

参考文献

- 1) Gmelins Handbuck: Der Anorganischen Chemie, Sys. No. 41, 230 (1951)
- 2) A. W. Pomphrow and J. E. G. Iwantschew: J. Chem. Gen. 10, 154(1940)
- 3) O. Glemeer and E. Schwarzmarm: Angew. Chem. 68, 791(1956)
- 4) H. Knoll: and U. Kühnhold: Naturwiss., 44, 394(1957)
- 5) H. Knoll: Naturwiss, 48, 601(1961)
- 6) H. Knoll: Naturwiss, 50, 546(1963)
- 7) M. Kiyama, T. Akita, Y. Tsutsumi, and T. Takeda: Chem. Lett., 21(1972)
- 8) E. Schwarzmarm and K. H. Ogniheni: Zeits. Naturforsch., B 29, 435(1974)
- 9) I. Keesmann: Zeits. Anorg. Allgem. Chem., 346, 30(1966)
- 10) H. Bach: Naturwiss., 51, 10(1966)
- 11) 粉体
- 12) 山口 修, 大牧七郎, 竹岡 清, 清水 澄: 粉体および粉体冶金, 22, 173(1975)
- 13) C. Palace, H. Berman, and C. Frondel: "The system of Mineralogy of Dana" John Wiley and Sons, Vol. 1, 588
- 14) R. A. Spurr and H. Myers: Anal. Chem., 29, 760(1957)
- 15) T. Mitsunashi and M. Watanabe: Min. J., 9, 236(1978)
- 16) 諏訪佳子, 稲垣道夫, 中北文彦, 中 重治: 第15回人工鉱物討論会要旨集, (1970)

3.3 ブルーカイト関連相のキャラクターション

本節では, ブルーカイト安定化機構解析の糸口を与えたブロンズ型二酸化チタンの超構造と化学組成の解析及びブルーカイトの合成で常に関連のあった一連のナトリウムチタン酸塩の構造遷移の問題などに関して記述する.

3.3.1 ブロンズ型 TiO_2 の超構造^{1,2)}

ナトリウムイオンを含む二酸化チタンブロンズは一般式 $\text{Na}_x\text{TiO}_2 (x \leq \frac{1}{4})$ で示される. この物質は, Andersson らによって $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を水素雰囲気中で 950°C で還元することで生成された³⁾. 同時に, 結晶構造が解析された. 図26はこの構造の

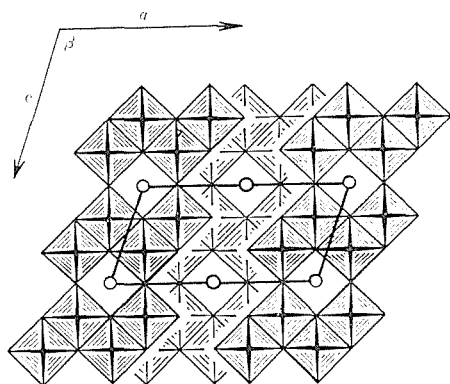


図26 ブロンズ型 TiO_2 の結晶構造
(S. Andersson and A. D. Wadsley¹⁶⁾ より)

b 軸投影を示す。この構造は基本的には TiO_6 八面体からなる層状の骨格構造をもち、その組成は TiO_2 である。ナトリウムは層間の近似的に立方対称をもつ位置を統計的に80%の割合で占める。後にフロイデンバーチャイト $[(\text{Na}, \text{K})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_6(\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Si})_2(\text{O}, \text{OH})_{18}]^{4,5)}$ という鉱物が同型構造をもつことがわかった⁶⁾。一方、二酸化チタンブロンズは Keesmann⁷⁾ によって水熱反応を利用して合成されていて、その時点ではフロイデンバーチャイトと同型であると指摘された。彼の用いた反応系は本実験のと同じであるが、結果は、3章1節で先に比較したようになら異なっている。

フロイデンバーチャイトの組成から明らかなように二酸化チタンブロンズのチタン元素はかなりの割合で他の二～五価の酸化数をもつ金属元素で置換できる。実際に、Bayer ら⁸⁾ は Al, Cr, Fe, Co, Ni などを含む多数の $\text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_8$ 型構造をもつ化合物を合成している。そしてこれらの各物質がおおよそ $0.6 < x < 0.9$ の組成域にわたる不定比性をもつことが示された。しかし、ブロンズ型 TiO_2 については、その構造の単位胞が TiO_2 の8モル当り2グラムイオンまで受け入れられるにもかかわらず、実際には $x=0.8$ に相当するものしか見いだされていない。また、タングステンブロンズ⁹⁾ に見られるような母構造の多様性（例えば、立方、正方、六方対称をもつものなど）あるいは侵入イオンの配列の多様性（例えば、秩序、無秩序などのちがひ）、に基づいた類縁構造の報告も

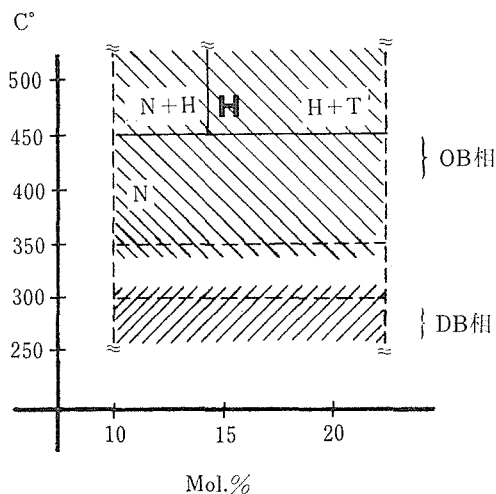


図27 ブロンズ型 TiO_2 の生成条件
N, H, T は $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を各々示す。

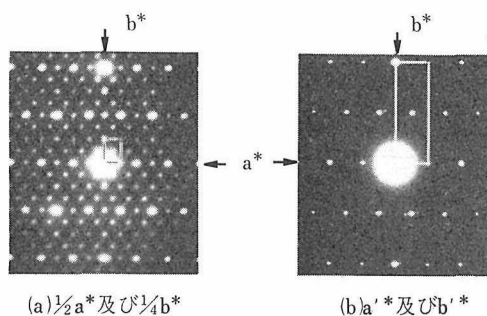
今日までなかった。本節では、二酸化チタンブロンズにも構造的あるいは組成的原因に基づいた多様性が実際に存在することを示す。

(1) 実験

合成は本章第1節に含まれている。ブロンズ型 TiO_2 は $\alpha=800$, $Sv=0.06$ で10～20日間で生成すると数 μm にしかならないため、生成物はX線粉末回折法と電子線回折法によって同定した。ブロンズ型 TiO_2 には $\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_8$ 型の単位胞をもつものと、この単位胞に加えて超格子をもつものが見いだされ、後者の超構造の原因を明らかにするために高分解能格子像を取った。なお、ブロンズ型 TiO_2 の結晶の成長を試みたが、溶媒量の増加、温度勾配の導入にもかかわらず水溶液中では輸送されず、育成は困難であった。

(2) 二種類のブロンズ型 TiO_2

図27に $\alpha=800$, $Sv=0.06$ 反応時間10日間の場合のブロンズ型 TiO_2 の生成領域を示した。ブロンズは大体において九、六、三のチタン酸塩と共に、白色ないし薄い黄色の粉末で得られる。図27に斜線で示すように、二種類のブロンズは300～350℃を境界として別々に生成される。300℃以下で合成されるものをDB相と呼び、350℃以上で得られるものをOB相と呼ぶ。X線粉末回折図は両相が Andersson らによって決定された $\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_8$ 型構造を基本的に維持することを示す。両



← 図28 OB 相(a)と DB 相(b)の (001) 逆格子面
 a^* , b^* は OB 相の基本格子の逆格子定数,
 a'^* , b'^* は DB 相の逆格子定数である.
 矢印に添えた a^* , b^* は逆格子の軸方向を示す.

相の顕著な差は図28に示した (001) 逆格子面の比較で明らかである. 300℃, 350℃ でのブロンズ結晶の大半は図 3 (a) の超格子反射が弱まり, それらの周囲に特定な方位へ広がった散漫散乱を伴った回折図を示す.

(3) OB 相の超構造

図28(a)の超格子反射は $\frac{1}{2}a^*$, $\frac{1}{4}b^*$, c^* の周期をもつ c-底心格子を形成する. ここで, a^* , b^* , c^* は OB 相の $\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_8$ 型逆格子定数である.

粉末回折図から OB 相は基本構造として $\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_8$ 型構造を維持することがわかっているの

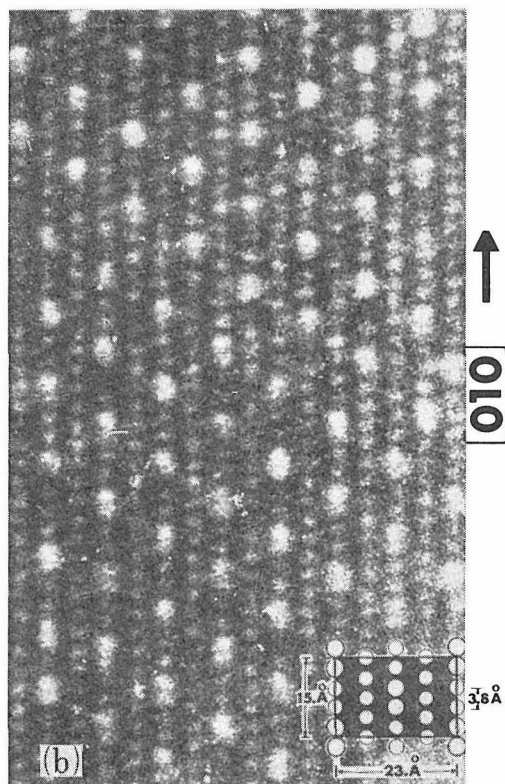
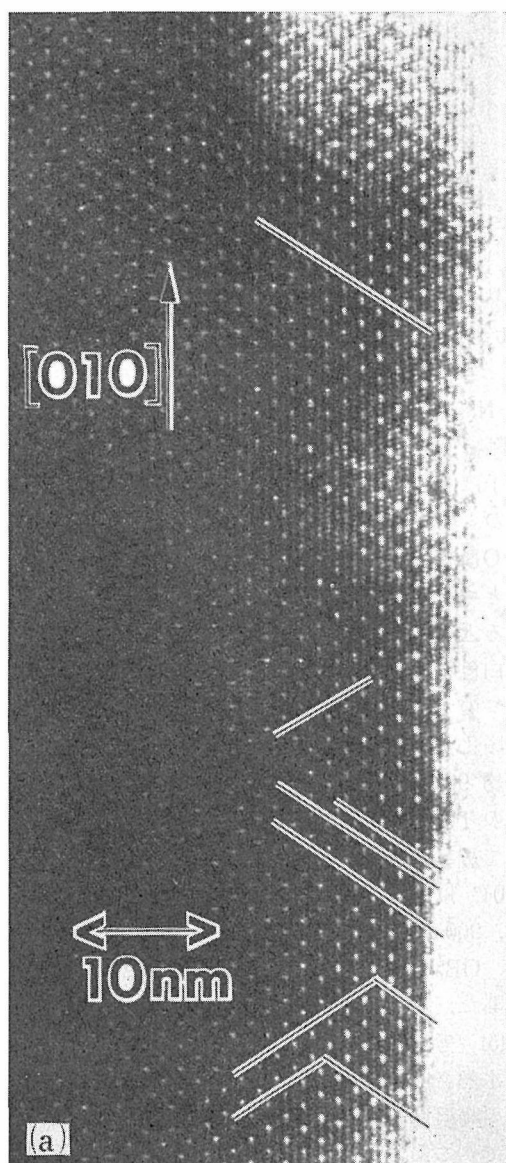


図29 (a) OB 相の電子顕微鏡像, 図28 (a) に対応 (b) (a) の拡大, 約 10 倍.

で、超構造の原因を格子像に基づいて調べるのに適していた。図29(a)は図28(a)に相当する回折図について結像したものである。球面収差係数 $C_s = 2.8 \text{ mm}$, $4f = -1250 \text{ \AA}$, 100 kV で得た。試料の薄い部分でのコントラストは白くて弱い斑点と、強い斑点からなっている。図中に数本書き込んだ線は、強い斑点の配列に関してそれらの線を境に両側が逆位相の関係にあることを示す。

白い斑点のこの投影面での幾何学的関係を図29(b)で示す。(b)図は(a)図の一部を約10倍に拡大したものである。右下に挿入した図がこの投影面での白い斑点の配列周期を示す。大小の円はそれぞれ強い斑点と弱い斑点に相当している。強い斑点は対をなしていて、対の配列の周期は超格子反射の周期に関係している。また弱い斑点が形成する周期は主反射の周期に対応する。この格子像は $\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_8$ の結晶構造のデータを用いて次のように解釈できる。図30(a)は図26の構造を c 軸に沿ってその軸に垂直に投影したものである。ナトリウム位置の間の相対的關係は弱い斑点に関して得られる周期と良く一致する。図29(a)の格子像は、図28(a)の反射点の内(000)反射を除いた内側の58波によって得られた。58波の内最も内側に近い6波を除く残りの回折線は $\sin \theta / \lambda$ の値にして約0.07~0.15の範囲に入っている。この範囲ではNaの電子散乱能はTiのそれに比べて半分以下になる³³⁾また、図26、図30(a)からわかるように後者の投影面でのNaとTiの位置のイオンの重なるの度合は後者の位置を1とすると前者では0.8になる。それゆえ、Naの位置での c 軸に沿っての電子に対する全散乱能はTiの位置に比べて半分以下となる。したがって、運動論的説明が成立するような試料の薄い部分では、Naの位置はその周囲に比べて明るいコントラストをもつと判断できる。以上のことから、図29(a), (b)の格子像の白い斑点部分はNaの位置を反映するといえる。また、上記の判断に従えば、強い斑点に相当するNaの位置ではNaがほとんどあるいは完全に抜けていると期待できる。図30(b)が格子像を説明するOB相の構造モデルである。白い円がNaの抜けている位置を示す。

(4) OB相の熱履歴

OB相を空气中で $10 \sim 20^\circ \text{C}/\text{min}$ の昇温速度で

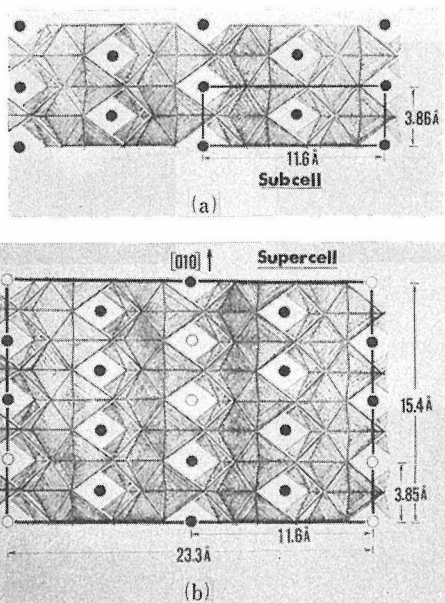


図30 ブロンズ型 TiO_2 基本構造と超構造

加熱すると、図31のTG曲線にみられるように、 $350 \sim 580^\circ \text{C}$ の温度域で約0.8%の重量減少が起きる。この時に得られる白色物質は、粉末回折図から $\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_8$ 型の構造をもつことがわかるが、 b 軸はOB相よりわずかに短くなっている。超格子は図中の電子回折図に示すごとくOB相と同様のものをもつので、Naの配列に関して基本的にOB相と同じであると考えられる。この相(OB'相とする)を約 740°C で1時間程度以上加熱処理すると超格子反射は完全に消失する。しかし、この白色物質も明瞭な $\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_8$ 型粉末回折図をもつので、これはNaの配列に関してOB'相の無秩序化した相(DB'相とする)といえる。DB'相は約 900°C で $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ と TiO_2 に分解する。図31のTG曲線からわかるように、全加熱過程を通じて重量の減少は回復しない。また、水熱合成で 300°C 以下で得られるDB相は重量減少を示さず、 900°C 付近で $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ と TiO_2 に分解した。OB, OB', DB, DB'各相の格子定数は表1に示した。

(5) 考察

水熱合成の結果は、Naの秩序相が無秩序相よりも高温域で出現するという熱力学的に奇妙なものである。これはOB相とOB'相が化学組成の違いのために、多形の関係にないという事実によ

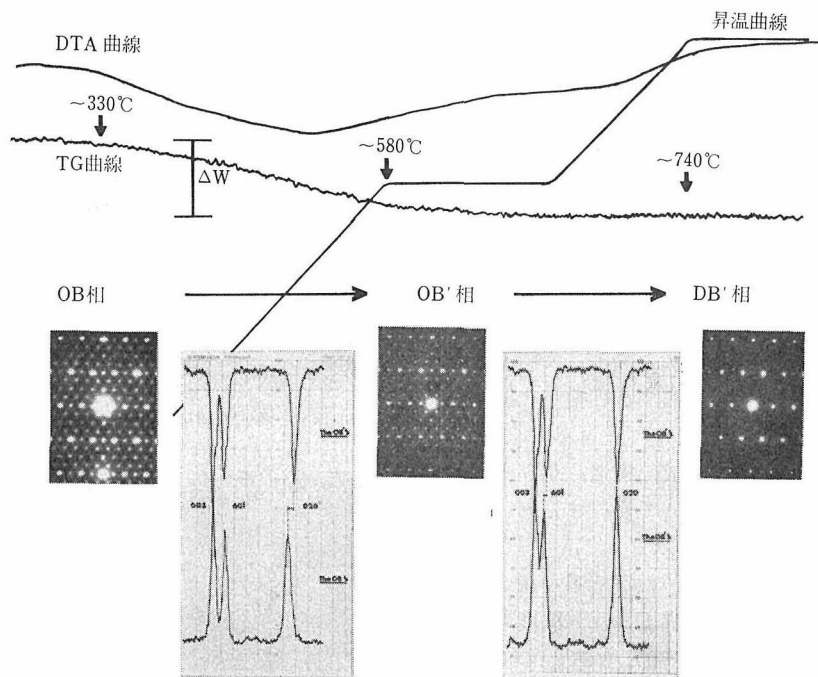


図31 OB相の熱履歴

て理解できる。組成の違いはOB相の熱履歴の実験及び格子像の解釈からわかる。第一は、OB相の加熱による重量減少を引き起こす化学種の存在である。

第二は、Naの排除された座席の発生に伴うNaの含有量の差である。前者では、合成方法の特殊性を考慮すれば、水分子が放出されたための減少であると考えられる。0.8%の減少は図30(b)の超構造の単位胞(16式の $\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_8$ を含む)当り約3個の水分子が放出されることを示す。水素の取り込まれる形態は大別して水分子、プロトン及びヒドロニウムイオンの三種類が考えられる。もし、主にプロトンとして取り込まれるなら、水分子の放出に伴って超構造の単位胞当り3個の酸素欠陥が生じる。ヒドロニウムであるなら1個の欠陥が生じる。これらの欠陥は、OB'相あるいはDB'相の焼鈍によって補われ結果として、ほぼ重量減少は回復すると推測される。更に、このような欠陥があるなら、他のチタンの酸化物でしばしば観察されるように、OB'あるいはDB'相は白色以外の色調を帯びると予測される。以上のことから、水素は主に H_2O の化学種でOB相に取り込まれると考えられる。したがって、OB相は実際にはNa

表4 ブロンズ型 TiO_2 の基本構造の格子定数

相	DB	DB'	DB	DB'
a (Å)	12.22±0.01	12.19	12.17	12.17
b (Å)	3.837±0.005	3.829	3.850	3.828
c (Å)	6.448±0.007	6.429	6.432	6.427
β (°)	107.5±0.1	107.2	107.1	107.0

が秩序配列をしたブロンズ型 TiO_2 の水和物であり、OB'相が真の意味でNaの秩序化したブロンズ型 TiO_2 であると判断できる。表4の格子定数の絶対値の精度の関係上 Andersson らの得た $\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_4\text{O}_8$ がDBあるいはDB'相のいずれに近いかが現時点では決められない。仮りに、DB相が近似したとすると、OB相は $\text{Na}_{9.6}\text{Ti}_{64}\text{O}_{128} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、OB'及びDB'相は $\text{Na}_{9.6}\text{Ti}_{64}\text{O}_{128}$ の化学式をもつことになる。また、DB'相が近似するなら、OB相は $\text{Na}_{12.8}\text{Ti}_{64}\text{O}_{128} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、OB'相は $\text{Na}_{12.8}\text{Ti}_{64}\text{O}_{128}$ 、そしてDBはほぼ $\text{Na}_{16}\text{Ti}_{64}\text{O}_{128}$ すなわちNaが完全に満された状態の化学式をもつことになる。

3.3.2 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{TiO}_2^{11,12)}$ とチタン酸塩の構造遷移

Na_2O と TiO_2 を端成分とするチタン酸塩には一般式 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ ($n \geq 1$) で表わせるグループ

がある。今日までに $\text{Na}_2\text{TiO}_3^{13)}$ ($n=1$), $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7^{14)}$ ($n=3$), $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9^{15)}$ ($n=4$), $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}^{16)}$ ($n=6$) 及び $n=1$ に近い $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2=4/5$ にずれた組成をもつ $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}^{17)}$ などが組成並びに構造的にはっきりと確認されている。この他に $n=7$ に相当する $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}^{18)}$ があるが組成に関して多少の疑問がある。 $n=2$, $n=5$ などに相当するものも2, 3報告^{13, 19)} されているが上記の意味で明瞭になってはいない。以上の一連の化合物は、主に Andersson と Wadsley らによって結晶構造と化学組成の関係を明らかにする立場から扱われた。

本節では $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の育成、構造、及びチタン酸塩系列の構造の遷移について検討する。

(1) $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の育成¹¹⁾

育成は、本章第1節で用いた反応系を用い、輸送法によって行った。反応容器には、温度勾配をつけやすくするため、通常 $50\text{mm} \times 5\text{mm}$ の白金管を用いた。用いたゲルの重量は約 25 mg, 溶媒量は約 0.25 ml である。高温部の温度は 400~600 °C, 低温部は、通常約 50 °C 低く保った。生成物は EPMA で分析²⁰⁾ し、比重測定によって検証した。

$\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の結晶は高温部を 450~550 °C に維持するとき、 $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ti})$ が 0.20~0.40 の範囲内でよく輸送される。この結晶は、ほとんどの場合、図32の綿状集合体²¹⁾ (この系列のチタン酸塩に特徴的にみられる) か、あるいは図33の形体をもつ結晶の放射状集合体として得られる。高温部が 550 °C に近い場合には前者の集合が得られ、500 °C 程度以下に保つときには後者のものが得られる。後者では各タンザク状結晶の最終端近傍が青色を

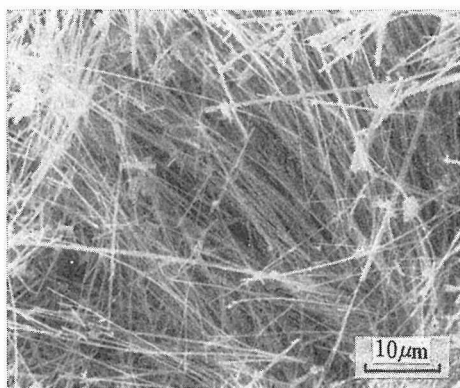


図32 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の綿状集合

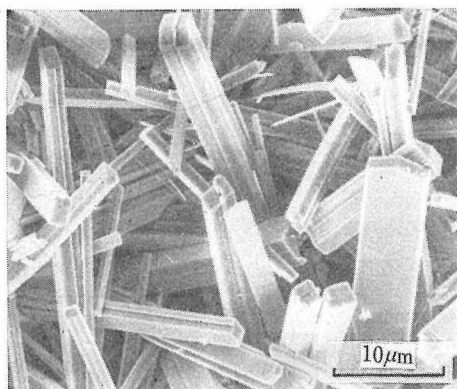


図33 輸送されてきた $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の結晶

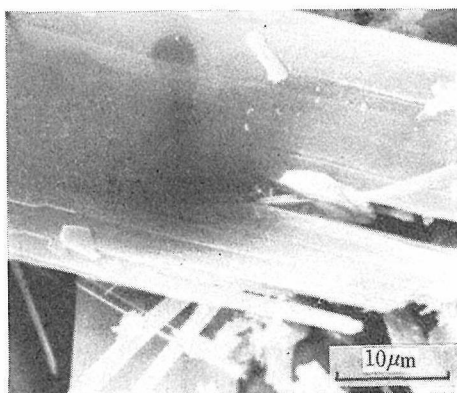


図34 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の擬繊維状集合

帯びるのが普通であった。なお、高温部が 550 °C 近傍に保たれても、温度差が 90 °C 程度以上つけられると、長タンザク状晶の束状集合が得られ、天然鉱物にしばしばみられる引き裂かれ現象に相当するような現象がみられた。

$\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の結晶は、図33の一見単結晶にみえるものであっても、更に細くて同じ方向に伸長した(図34)多数の個体の集合になっていることが走査電子顕微鏡像によってわかった。そして各個体は伸長軸(b軸)を共有して、繊維結晶ほどではないが、b軸を回転軸として平均5°前後の広がりをもって集合している。

(2) 二種類の $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$

$\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の粉末X線回折図は非常に特徴的で 00ℓ の反射以外はほとんど観測できない。このためX線回折では見落されたが、電子線回折によって $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ には二種類の構造型があることがわかった²²⁾。X線的には単斜晶系に属するものが見

つまり、電子線によって斜方晶系に属するものが発見された。合成方法に従って分類すると、束状集合を形成する個体は斜方晶に豊み、他の場合には単斜晶に豊んでいるような結果がでている。しかしながら現在のところまだ十分にそれらの生成条件の違いを指摘することはできない。

(3) 単斜晶系 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の結晶構造^{23,24)}

この結晶は b 軸の周期として $3.78 \text{ \AA}$ をもつ。この値は、他のチタン酸塩のデータと比較すると、ちょうど TiO_6 の八面体の体対角線の長さに匹敵することがわかる。すなわち、 b 軸の一周期の間に、その軸に垂直な Ti イオンの層は 1~2 層しかないことになり、(2)で述べた事情も考慮すると、この物質は格子像によって構造の骨格を知るための最適の試料といえる。図35が格子像を説明した構造モデルである。この構造の骨格は、基本的には TiO_6 八面体の稜共有でできた層状部分(図中の D の部分)が隣りの層と頂点共有で結合してつくる $D-D$ 部分を単位にしていると考えられる。この $D-D$ 層は 3.3.1 で示したブロンズ型 TiO_2 の単位胞と基本的に同じである。

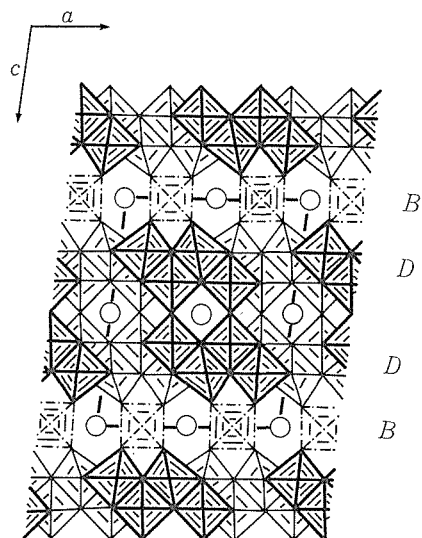


図35 単斜晶 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の結晶構造
○印はナトリウムの位置を示す。

$\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ ではこのブロンズ型の層が相互に Ti 原子によって架橋されている(図中 B)。斜方晶系の結晶も基本単位は B と $D-D$ で、それらが 1:1

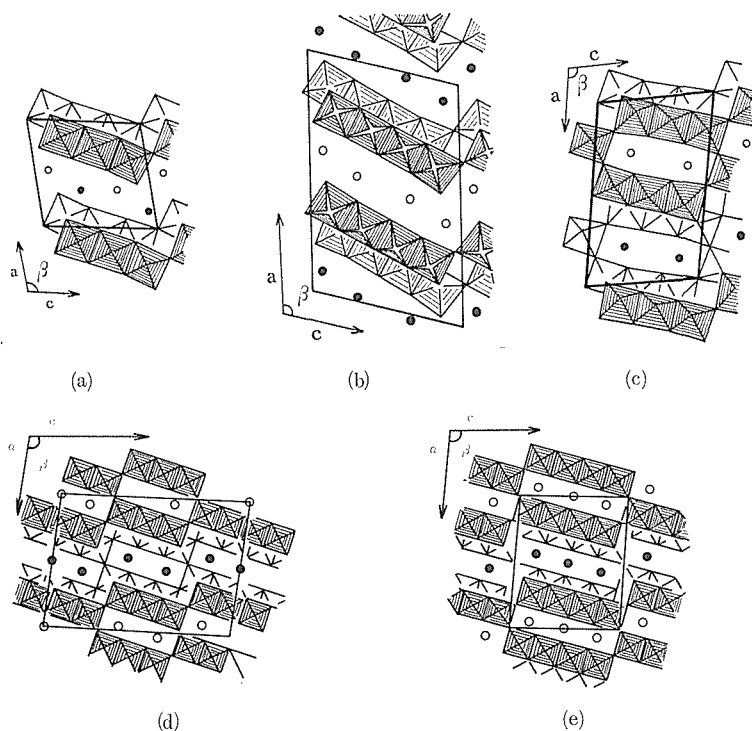


図36 チタン酸塩の結晶構造
(a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ⁽¹⁴⁾ (b) $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ⁽¹⁵⁾ (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ⁽¹⁶⁾ (d) $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ (e) $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ⁽²⁷⁾

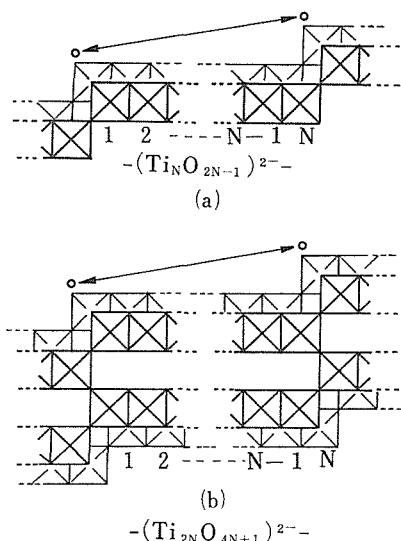


図37 チタン酸塩の層状構造とトンネル構造の基本単位と組成の関係

の割合で含まれている²²⁾。

(4) 構造の遷移²⁵⁾

図36(a)~(e)は $n=3, 4^{26)}, 6, 7, 8$ をもつ各チタン酸塩の単位胞である。但し、 $n=8$ は $K_3Ti_8O_{17}$ ²⁷⁾で解析された結果であって、Na では見つからない。この一連の構造は $n=3$ の層状構造か、 $n=6$ のトンネル構造の結合様式を基本にしている。これらの基本単位の構造と組成の関係は図37(a), (b)に示した。 $3 \leq n \leq 8$ と $n=9$ を比べると、 $Na_2Ti_9O_{19}$ の構造は明らかに八面体の配列様式を異にしている、ブロンズ型構造に近いとさえ考えられる。しかし、チタン酸塩の1化学式当りの実測体積を各塩の n に対してプロットしたグラフ(図38)は、特に $n \geq 4$ で、きれいな直線関係を示し、 $Na_2Ti_9O_{19}$ が依然としてチタン酸塩の系列に留まっていることを暗示する。すなわち、 n の増加による1化学式の体積増加は、 $\Delta n=1$ 当り $31 \sim 34 \text{ \AA}^3$ で、この量は丁度 TiO_2 の1化学式の実測体積に相当する(ルチル $31 \text{ \AA}^3$, ブルーカイト $32 \text{ \AA}^3$, アナターゼ $34 \text{ \AA}^3$)。一方、ブロンズ型 $TiO_2[Na_xTiO_2 (x \leq \frac{1}{4})]$ は、 x が $\frac{1}{5}$ に近いと、その化学組成は $Na_2Ti_9O_{19}$ に近似するが、その1化学式の体積は図38の直線関係からかなり下方へずれる。すなわちチタン酸塩より高密度である。実際、ブロンズ型の密度はアナターゼに匹敵するが、 $Na_2Ti_9O_{19}$

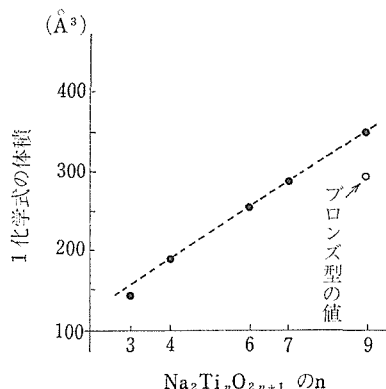


図38 チタン酸塩の1化学式当りの体積

では約5%低くなる。

さて、図36(a)ではNaが利用可能な座席を100%占有しているが、この占有率は、(b)→(c)→(d)→(e)と移行するにつれ80%→67%→57%→50%と n の増加と共に減少する。もし、 $n=9$ が図36(a), (b)の基本単位によって、他の塩のように構成されると仮定すれば、占有率は約45%に減少する。すなわち、基本単位が図36(a), (b)のごときものである限り、 n が1増加するたびに占有率は減少し、それだけ構造内に空き間がふえることになる。空き間は、占有された座席と近似的に等価でありながら、その座席を形成する酸素が電気的に中和されにくくなる結果を招く。この点から考えると、図35の $Na_2Ti_9O_{19}$ の構造はNaが利用できるすべての座席が100%占有され、先の仮想的構造に比べると、周囲の酸素の中和度は非常に高まりしかも均等化してきているといえる。逆にいえば、チタン酸塩系列の構造はあき間の増加をきらって、 $n=9$ においてモデルチェンジをしたと考えられる。

$Na_2Ti_nO_{2n+1} (=Na_2O \cdot nTiO_2)$ の系において n が大きくなれば最後の酸素一つ分の寄与は薄れ、この系は近似的に TiO_2 にNaが取り込まれたブロンズ的なものとして考えられるようになる。この意味において $n=9$ の構造はチタン酸塩系列とブロンズ型 TiO_2 を結ぶ遷移的色彩の強いものであると結論できる。

3.3.3 結論

$Na_xTi_9O_{16} (x \neq 1.6)$ の骨格構造の中でNaが秩序配列をもつものを合成し、Naの配列様式を決定した。また、Naの無秩序配列のものも合成し

た。これらは、異なる水熱条件のもので合成できることがわかった。従来ブロンズ型二酸化チタンでは $\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_9\text{O}_{16}$ のみが確認されていたが、本研究によって、ブロンズ型 TiO_2 もタングステンブロンズと同様に構造的、組成的に異なる種々の化合物が存在しうることを明らかにした。

$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ のチタン酸塩シリーズに含まれる $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ ($n=9$) を合成し、構造を明らかにした。この構造は $3 \leq n \leq 7$ のものとは大きく異なり、チタン酸塩系列とブロンズ型 TiO_2 との構造的遷移段階のものであると考えられる。

参 考 文 献

- 1) M. Watanabe and E. Watanabe: J. Solid. State Chem., **31**, (1980) 印刷中
- 2) M. Watanabe and E. Watanabe: 発表: 1979年4月 ACS/CSJ Chem. Cong. '79
- 3) S. Andersson and A. D. Wadsley: Acta. Crystallogr., **15**, 201(1962)
- 4) G. Frenzel: Neues Jahrb. Min. Mh., **12** (1962)
- 5) D. Makie: Z. Kristallogr., **119**, 157(1963)
- 6) A. D. Wadsley: Z. Kristallogr., **120**, 120(1964)
- 7) I. Keesmann: Z. Anorg., **346**, 30(1966)
- 8) G. Bayer and W. Hoffmann: Z. Kristallogr., **121**, 9(1965)
- 9) A. D. Wadsley: "NON-STOICHIOMETRIC COMPOUNDS" ed. by L. Mandelcom., Acad. Press (New York) 99 (1964)
- 10) "International Tables for X-ray Crystallography."
- 11) M. Watanabe, Y. Bando, M. Tsutsumi, : J. Solid State Chem., **28**, 397(1979)
- 12) 渡辺 遼, 板東義雄, 堤 正幸, 発表: 1978年10月 日本化学会第38秋季年会
- 13) E. K. Belyaev, N. Sh. Safullin, and N. M. Panasenkov: Inorg. Mat., **10**, 78(1968)
- 14) S. Andersson and A. D. Wadsley: Acta Crystallogr., **14**, 1245(1961)
- 15) M. Dion, Y. Piffard, and M. Tournoux: J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 719(1978)
- 16) S. Andersson and A. D. Wadsley: Acta Crystallogr., **15**, 194 (1962)
- 17) H. Takei: J. Mater. Sci., **11**, 1465(1976)
- 18) A. D. Wadsley and W. G. Mumme: Acta Crystallogr., B **24**, 392(1968)
- 19) "Index to the Powder Diffraction File" (File No. 11-289) (ASTM. Baltimore, 1974)
- 20) A. E. Bence and A. L. Albee: J. Geol., **76**, 382 (1968)
- 21) K. L. Berry, V. D. Aftandilian, W. W. Gilbert, E. P. H. Meibohm, and H. S. Young: J. Inorg. Nucl. Chem., **14**, 231(1960)
- 22) Y. Bando, M. Watanabe, and Y. Sekikawa: J. Solid State Chem., (投稿中)
- 23) Y. Bando, M. Watanabe, and Y. Sekikawa: Acta Crystallogr., B (1979)
- 24) 板東義雄, 渡辺 遼, 関川喜三, 発表: 1978年10月日本化学会第38秋季年会.
- 25) M. Watanabe, J. Solid State Chem., (投稿中)
- 26) A. Verbaere and M. Tournoux: Bull. Soc. Chim. France, **4**, 1237(1973)
- 27) J. A. Watts: J. Solid State Chem., **1**, 319(1970)

4. チタン(IV)の水溶液反応に関する研究

4.1 チタン(IV)の加水分解反応

4.1.1 緒言

酸化チタン(IV)の製造にはチタン(IV)の鉍酸塩を加水分解させたのち、生成した水和物ゲルを強熱する方法が用いられているが、図1¹⁾にもすでにまとめられているように、溶液中の共存陰イオンの種類と量により水和物ゲルが加熱の結果どのような結晶変態をとるかが大きく影響を受ける。

ルチル、アナターゼ及びブルーカイトを構成する6配位チタン(IV)正八面体の相互関係に着目した場合、いずれの変態においても配位正八面体の頂点を占める酸素原子は相隣る三つの正八面体の中心のチタン原子と配位関係にあり、イオン結合性物質の構造に関するポーリングの第二則(静電原子価則)を満足するが、相隣る配位正八面体間の稜の共有数はルチルの場合が2、ブルーカイトの場合が3、アナターゼの場合が4であり、正八面体の空間配列が異なっていて、稜の共有と構造の安定性との関係を述べるポーリングの第三則²⁾の例としても取り上げられているような典型的な構造変化を示す。

このような構造上の相異、すなわち配位正八面体の空間配列の相違は、図1からも推測されるように、すでに酸化チタン(IV)水和物ゲル相の生成条件によって規定されるようであり、溶液化学の立場からすれば、水和物ゲル相の溶液中からの析出時におけるチタン(IV)配位正八面体の第一配位圏の構造(configuration)により定まるものと考えることができる。言い換えれば、溶存チタン(IV)の第一配位圏に弱い配位子場をもたらし配位子が存在している場合には加熱により容易にこれらの配位子が脱離し、構造的に密で安定なルチルが生成するのに対し、強い配位子場をもたらし配位子(キレート効果による安定化をも含む)が存在している場合には加熱によっても配位子の脱離が生じ難く、配位正八面体の再配列による安定化がかなり遅い段階まで妨げられ、その結果安定度の低いアナターゼなどの他の変態が生成することが予測される。したがって溶液中からの酸化チタン(IV)水和物ゲルの生成析出条件を規定することにより、各変態を選択的に生成させることができるであろう。

チタン(IV)の加水分解・析出反応についてはす

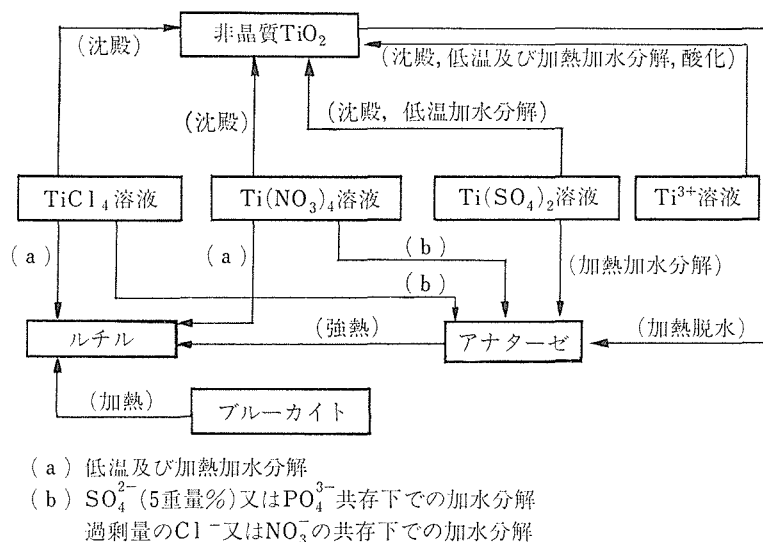


図1 酸化チタン(IV)各種変態の生成条件¹⁾

でに多くの研究があるが¹⁾、いずれもこのような点を考慮していない主として合成化学的なものであるため、上に述べたような考察を行うには適当でなく、またこれに適した溶液化学的な立場からの研究はいまだ見当たらないようである。本研究はこのような点について、基礎的見地から明らかにすることを目的とし、水溶液中からのチタン(IV)の加水分解・析出過程について検討した結果³⁻⁵⁾を要約して報告する。

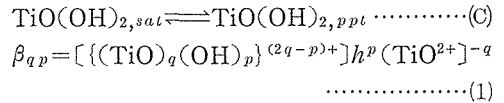
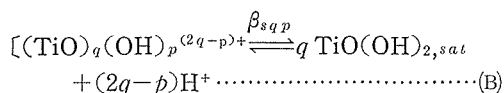
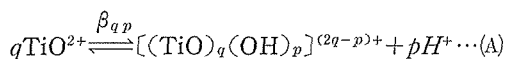
4.1.2 実験方法

実験はチタン(IV)の加水分解・析出反応における遊離水素イオン濃度変化のポテンシオメトリーによる測定及び溶存チタン(IV)濃度変化(TiO(OH)₂について飽和領域の場合)の吸光光度定量に基づき、平衡条件下で行った。溶液組成はチタン(IV)の加水分解傾向をも考慮し、2.0 mol dm⁻³ (Na, H)Cl 水溶液の定イオン濃度溶媒⁶⁾とし、反応時の溶液温度を 25.0±0.1°C に保った。共存陰イオンとしては配位能の非常に弱い塩化物イオン(この場合にはチタン(IV)はアクアイオンの形で存在しているものと考えられる)の他、キレート錯体を形成し得る配位子としてオルトリン酸イオンを選んだ。後者の場合には上述の定イオン濃度溶媒に少量(チタン(IV)に対してモル比で 2~5 倍量)のリン酸を共存させる方法をとった。反応溶液については調製後約 7 時間を放置し、チタン(IV)の加水分解・析出反応が平衡状態に達していること(遊離水素イオン濃度用プローブとしてのガラス電極の起電力の経時変化: <±0.2 mV)をあらかじめ確認した。

なおチタン(IV)の酸性溶液中での溶存状態については Ti⁴⁺ と TiO²⁺ との両者が考えられるが、これについては別に酸塩基滴定法⁷⁾により検討し、TiO²⁺ の形で存在していることを前もって明らかにした。

4.1.3 チタン(IV)の加水分解・析出平衡

チタン(IV)の加水分解・析出平衡は次のように表わすることができる。



$$\beta_{sqp} = [\text{TiO}(\text{OH})_2]_{sat}^q h^{(2q-p)+} \{[(\text{TiO})_q(\text{OH})_p]^{(2q-p)+}\}^{-1} \cdots (2)$$

$$K_{sqp} = \{[(\text{TiO})_q(\text{OH})_p]^{(2q-p)+}\} h^{-(2q-p)} K_w^{(2q-p)} \cdots (3)$$

$$B = [\text{TiO}^{2+}] \left\{ 1 + \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q q\beta_{qip} [\text{TiO}^{2+}]^{q-1} h^{-p} \right\} \cdots (4)$$

$$[\text{Ti}(\text{IV})]_{sol} = [\text{TiO}^{2+}] + q \{[(\text{TiO})_q(\text{OH})_p]^{(2q-p)+}\} + [\text{TiO}(\text{OH})_{2, sat}] \cdots (5)$$

ここに β_{qp} 及び β_{sqp} はそれぞれ平衡(A)及び(B)の安定度定数、 K_{sqp} は TiO(OH)₂ の溶解度積、 B 及び $[\text{Ti}(\text{IV})]_{sol}$ は TiO(OH)₂ について不飽和領域及び飽和領域での溶存チタン(IV)濃度、 K_w は水のイオン積を表わす、また $[\text{H}^+]$ の代りに h を用いた。

TiO(OH)₂ について不飽和領域³⁾ では、チタン(IV)^{*}からのプロトン(H⁺)の平均放出数 Z は、

$$Z = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q p\beta_{qip} [\text{TiO}^{2+}]^{q-1} h^{-p}}{1 + \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q q\beta_{qip} [\text{TiO}^{2+}]^{q-1} h^{-p}} \cdots (6)$$

で表わされる。いま溶液中では TiO²⁺ の他、単一化学種 $\{[(\text{TiO})_q(\text{OH})_p]^{(2q-p)+}\}$ のみが存在しているものと仮定すると、式(1)、(4)及び(6)から(7)式が導かれる。

$$\log B + \log Z + \frac{q}{q-1} \log \left(\frac{1}{Z} - \frac{q}{p} \right) = \frac{p}{q-1} \log h - \frac{1}{q-1} \log p\beta_{qp} \cdots (7)$$

したがって Z が一定の場合には

$$\left(\frac{\partial \log B}{\partial \log h} \right)_Z = \frac{p}{q-1} \cdots (8)$$

となり、 B が一定の場合には

$$\left(\frac{\partial \{ \log h - (q-1)/p \cdot \log Z \}}{\partial (q/p) \log(Z^{-1} - q/p)} \right)_B = 1 \cdots (9)$$

となるはずである。

チタン濃度を 0.0193~0.0482 mol dm⁻³ の間で行った実験結果から、式(8)の関係を満たす $p/(q$

* チタン(IV)は TiO(OH)₂s²⁺ の形で溶存しているものと考えられる。

—1) の値として 1.71 ± 0.05 を、更に式(9)を満たす p 及び q の値として 12 及び 8 を得た。すなわちポリカチオン $\{(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}\}^{4+}$ が生成していることがわかる。この化学種の安定度定数として得られた $\log \beta_{8,12} = -1.68 \pm 0.10$ を用い、種々の $\log B$ の値について計算した $\log Z$ と $\log h$ との間の理論曲線は実験結果ともよく一致しており、したがって pH 1 以下の塩酸酸性溶液中では TiO^{2+} の他、ポリカチオンとして $\{(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}\}^{4+}$ が存在しているものと結論される。

$\text{TiO}(\text{OH})_2$ について飽和領域⁴⁾では、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の生成、析出は TiO^{2+} と $\{(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}\}^{4+}$ とのいずれかを経て進行する。ここでは、平衡論的な取り扱いによっているため、比較的解析の容易な TiO^{2+} を中心として考えることとした。

いま見掛けの溶解度積 K_{sap} を次のように定義する。

$$K_{sap} \equiv [\text{Ti(IV)}]_{sol} h^{-2} \dots \dots \dots (10)$$

式(2), (5)及び(10)から式(11)を導くことができる。

$$\log K_{sap} = \log K_{s10} \cdot K_w^{-2}$$

$$+ \log \{1 + 8\beta_{8,12} K_{s10}^7 K_w^{-14} h^2 + \beta_{s10} h^{-2}\} \dots \dots \dots (11)$$

式(11)の β_{s10} 及び K_{s10} の値は規格化曲線

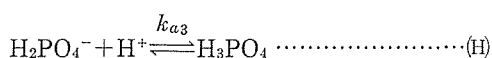
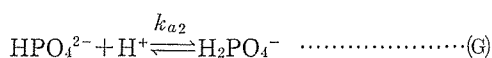
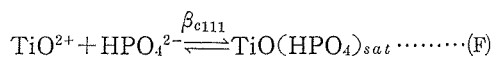
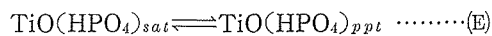
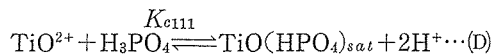
$$Y = \log(1 + aX + X^2)$$

を用いる curve-fitting 法⁸⁾により求めることができる。なお K_w は 2.0 mol dm^{-3} NaCl 水溶液中での値として $10^{-13.85}$ を用いた。得られた結果は $\log B_{s10} = -4.71 \pm 0.10$, $\log K_{s10} = -27.30 \pm 0.10$ である。これらの値を用いて計算した $\log K_{sap}$ と $\log h$ との関係は実験結果ともよく一致しており、したがって配位能の非常に小さな塩酸酸性溶液中からのチタン(IV)の析出時には、溶存化学種として TiO^{2+} , $\{(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}\}^{4+}$ 及び $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を、また析出相として $\text{TiO}(\text{OH})_2$ をそれぞれ考えればよいことがわかる。なお K_w , $\beta_{8,12}$, β_{s10} 及び K_{s10} の値から算出した $\beta_{88,12}$ と $K_{88,12}$ の値はそれぞれ $\log \beta_{88,12} = -36.00 \pm 0.80$, $\log K_{88,12} = -53.80 \pm 0.80$ であった。

4.1.4 チタン(IV)の錯体生成平衡

次にチタン(IV)との錯体生成能を有するオルトリン酸イオンを共存させた場合について、チタン(IV)に対して 2～5 倍量(モル比)の存在条件下で検討を行った⁵⁾。この場合にはチタン(IV)のポリカチオンが生成しないような塩酸濃度が 1

mol dm^{-3} 程度の高い状態においても沈殿が析出し、析出物についての分析結果から、析出物はリン酸チタン $\text{TiO}(\text{HPO}_4)$ であることが判明した。この場合には錯体生成平衡は次のように表わすことができる。



$$\beta_{c111} = [\text{TiO}(\text{HPO}_4)]_{sat} [\text{TiO}^{2+}]^{-1} [\text{HPO}_4^{2-}]^{-1} \dots \dots \dots (12)$$

$$k_{a2} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] h^{-1} [\text{HPO}_4^{2-}]^{-1} \dots \dots \dots (13)$$

$$k_{a3} = [\text{H}_3\text{PO}_4] h^{-1} [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^{-1} \dots \dots \dots (14)$$

$$K_{c111} = \beta_{c111} (k_{a2} k_{a3})^{-1} \dots \dots \dots (15)$$

$$[\text{Ti(IV)}]_{sol} = [\text{TiO}^{2+}] + [\text{TiO}(\text{HPO}_4)]_{sat} \dots (16)$$

$$[\text{P(V)}]_{sol} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{TiO}(\text{HPO}_4)]_{sat} \dots (17)$$

ここに K_{c111} は平衡(D)における平衡定数を、 β_{c111} は平衡(F)の安定度定数を、 k_{a2} 及び k_{a3} はそれぞれ平衡(G)及び(H)で表わされるプロトン付加定数を、また $[\text{Ti(IV)}]_{sol}$ 及び $[\text{P(V)}]_{sol}$ はそれぞれ溶存チタン(IV)及びオルトリン酸イオンの総濃度を表わす。

いまリン酸錯体の見掛けの溶解度積 K_{cap} を次のように定義すると、

$$K_{cap} \equiv [\text{Ti(IV)}]_{sol} [\text{P(V)}]_{sol} \dots \dots \dots (18)$$

溶解度積 K_{cps} は

$$K_{cps} = [\text{TiO}^{2+}] [\text{HPO}_4^{2-}] \dots \dots \dots (19)$$

であるから、式(12)～(19)から式(20)が導かれる。

$$\log K_{cap} + 2(-\log h) = \log K_{cps} k_{a3} k_{a2} + \log \{1 + K_{c111} \sum [\text{TiP} \cdot h^{-2}] \dots \dots \dots (20)$$

ここに

$$\sum [\text{TiP}] \equiv [\text{Ti(IV)}]_{sol} + [\text{P(V)}]_{sol} \dots \dots \dots (21)$$

である。式(20)中の K_{c111} (したがって β_{c111}) と K_{cps} の値は規格化曲線

$$\log Y = \log(1 + X^{-2})$$

を用いる curve-fitting 法により求めることができる。 $\log k_{a3} = 1.72 \pm 0.03$, $\log k_{a2} = 6.20 \pm 0.05$ の値を用いて $\log K_{cps} = -6.22 \pm 0.10$, $\log \beta_{c111} = 4.48 \pm 0.10$ が得られた。

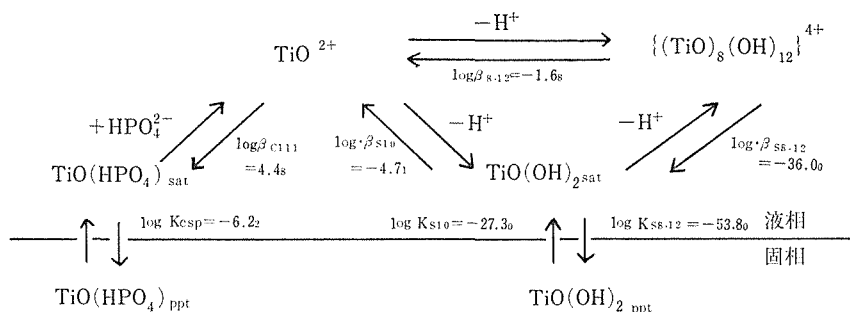


図2 チタン(IV)の加水分解・析出反応過程 (2.0 mol dm⁻³ (Na, H)Cl 水溶液, 25°C)

したがって錯体生成能を有するオルトリン酸イオンが共存する場合にはヒドロソ錯体の生成を考える必要はなく、TiO(HPO₄)の生成のみを考えればよい。

以上の結果をまとめると、チタン(IV)の加水分解反応は図2のように表わすことができる。

4.1.5 水溶液中のチタン(IV)からの結晶生成条件

配位能の非常に弱い塩化物イオンを含む水溶液中ではチタン(IV)はむしろ前述のようにアクアイオン TiO(OH₂)₅²⁺ の形で存在していると考えべきであろう。このようなチタニルイオン TiO²⁺ (配位水分子を省略した形)は遊離水素イオン濃度の低下とともにポリカチオン {(TiO)₈(OH)₁₂}⁴⁺ になり、pH1 付近からは逐次 TiO(OH)₂ となり、飽和溶解度以上に生成した分は沈殿となって析出する。この析出物は {TiO(OH)₂}_∞ の形の重合物を形成しているものと推測される。TiO(OH)₂ の生成がモノカチオン TiO²⁺ を経て進行するのか、またはポリカチオン {(TiO)₈(OH)₁₂}⁴⁺ を経て進行するのかを明らかにするためには速度論的な検討が必要になるが、本研究の目的は生成析出過程が明らかになれば一応達成されたものと考えられるため、今回は検討を省略した。

次に配位能の大きいオルトリン酸イオンを共存させた場合には、最初の予測、すなわち混合配位子錯体、ヒドロキソリン酸チタン(IV)の生成が認められず、リン酸イオンが当量以上に存在する限りリン酸チタン(IV)錯体 TiO(HPO₄)のみを生成し、析出することが明らかになった。したがってリン酸水溶液中からのチタン(IV)の加水分解析出にあたっては、リン酸錯体の生成を優先的に考え

ねばならないことが分かる。この場合、リン酸イオンは2個の酸素原子で配位した四員キレート環を形成し、{TiO(HPO₄)(OH₂)₃}_∞ の形で析出しているものと推測することができる。オルトリン酸イオンよりもわずかながら配位能の弱い硫酸イオンを共存させた場合については実験を行うことができなかったが、チタン(IV)の加水分解過程で中間化学種として混合配位子錯体 Ti(OH)₃(OH₂)₂(HSO₄)が生成し、最終的に水酸化物 Ti(OH)₄(OH₂)₂が生成析出するという報告⁹⁾と TiOSO₄, TiO(SO₄)₂²⁻, Ti(SO₄)₃²⁻の各化学種が溶存するという報告^{10,11)}とがある。

図1からもわかるように、塩酸、硝酸などのような配位能が非常に弱く、アクアイオンの形で存在している条件下で生成析出した水和物ゲルは加熱によりルチルになるのに対して、硫酸やリン酸のような配位能の大きいイオンを含む水溶液中から生成析出した水和物ゲルは加熱によりアナターゼに変化していることを考えれば、硫酸イオンも一部リン酸イオンと同様にチタン(IV)に配位してキレート環を形成し、比較的安定な構造をとるものと思われる。小松の結果¹²⁾によれば、硫酸水溶液中から析出させた水和物ゲルは加熱によりアナターゼになることが確認されている。

したがってルチルとアナターゼの選択的生成は溶液中に高い配位能を有する陰イオンを形成させ、ヒドロキソ錯体の生成を抑制することができるかどうかにかかっており、アナターゼの生成にはリン酸イオンなどの錯体生成能の大きい陰イオン性配位子を共存させた状態で水和物ゲルを形成させる必要があることが分かる。なおリン酸イオンを多量に共存させた場合にはむしろリン酸チタ

ン錯体の生成及び熱分解を考える必要があることが分かる。なおブルーカイトについては知見が得られなかった(第3章を参照)が、アナターゼとの構造的な関連性からして、チタン(IV)の第一配位圏を適当に制御することにより、生成条件を見いだし得るものと考えられる。

4.1.6 結論及び今後に残された問題

(1) 結論

酸化チタン(IV)の各変態の選択的生成条件の解明を目的として、 $2.0 \text{ mol dm}^{-3}(\text{Na, H})\text{Cl}$ 水溶液中での平衡論的検討によりチタン(IV)の加水分解・析出過程を明らかにし、ルチル及びアナターゼに変化する前駆体としての水和物ゲルの選択的生成を支配する要因が、水和チタン(IV)イオンの第一配位圏の構造にあることを指摘した。

(2) 今後に残された問題

チタン(IV)の加水分解・析出過程についての主な点を明らかにすることができた。今後はこの結論の妥当性を更に別の例により高めていくことが必要であるが、それはむしろ別の機会に行われるべきであろう。ただ、水和物ゲルからの各変態相の生成に至る熱分解過程については、実際的应用を考える上で、早い時期に明らかにしておく必要がある。

加水分解により得られた酸化チタン(IV)水和物は交換性の水素イオンを含んでいることから、無機イオン交換体としての利用が期待される。この点については交換性プロトン数の決定の段階で検討を中止せざるを得なかったが、リン酸チタンとともに、今後新しい課題としての無機イオン交換体の基礎的研究を取り上げることが望まれる。

参 考 文 献

- 1) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 第8版, 41巻, チタン, 228 (1951), (Verlag Chemie, Weinheim)
- 2) L. Pauling: "The Nature of Chemical Bonds". 第3版, p. 559 (1960), (Cornell Univ. Press, New York)
- 3) H. Einaga: J. Chem. Soc., Dalton Tr. 印刷中.
- 4) 永長久彦, 小松 優: 第7回中部化学連合秋季大会予稿集 (1976).
- 5) 永長久彦, 小松 優: 日本化学会第38秋季年会予稿集 (1978).
- 6) G. Biedermann, L. G. Sillén: Arkiv Kem., 5 425 (1953)
- 7) G. Gran: Analyst, 77 661 (1952)
- 8) L. G. Sillén: Acta Chem. Scand., 8 299, 318 (1954)
- 9) J. F. Duncan, R. G. Richards: New Zealand J. Sci., 19 171, 179 (1976)
- 10) B. I. Nabivanetz: Zhur. Neorg. Khim., 7 690 (1962)
- 11) E. A. Mazurenko, B. I. Nabivanetz: 同誌 14 2079 (1969)
- 12) 小松 優: 私信

4.2 チタン(IV)の溶媒抽出反応

4.2.1 緒言

無機化合物の溶媒抽出系は、抽出される化学種という観点から次のように分類することができ¹⁾。

- (1) 単純な分子の抽出
- (2) 擬似分子系の抽出
- (3) 共有結合的に溶媒和していない塩の抽出
- (4) 鉱酸の抽出
- (5) 金属錯体酸の抽出
- (6) 共有結合的に溶媒和している塩の抽出

溶媒抽出法によるキレート化合物の抽出は、元素の分離分析や濃縮に関して、非常に有効な手段の一つである。この中でチタン(IV)錯体の抽出に関しても、既に数多くの研究がなされているが²⁾、上記の分類によれば、(1)に属する金属キレート錯体としての抽出及び(6)に属する中性抽出剤による抽出が、強酸中からの抽出においては主流を占めている。

溶媒抽出法によるチタン(IV)抽出の分配比に影響を及ぼす因子の一つとして、酸濃度を挙げることができる。一般に金属キレート錯体を抽出する場合、水溶液中の酸濃度が低くなるに従って解離したキレートイオン濃度が高くなり、金属イオンと錯体を形成して抽出され、金属の抽出率が増大する。しかし β -ジケトンによるチタン(IV)を抽出する場合、酸濃度が極端に高い領域において、チタン(IV)錯体の抽出率は再び増大する。例えば酸濃度が 10 mol dm^{-3} 以上の塩酸溶液中のチタン(IV)は、2-セノイルトリフルオロアセトン(TTA)により2-ペンタノール及びベンゼンの混合溶媒中

へ定量的に抽出される³⁾。また TTA による濃塩酸中からのチタン (IV) 抽出の研究も行われており、1,2-ジクロロエタン中の TBP, TBPO⁴⁾ 及び TOPO⁵⁾ によるチタン (IV) 抽出において協同効果が見出された。

本研究⁶⁻⁷⁾においては、 β -ジケトンとしてベンゾイルアセトン (BA) 及び TTA を用いて、クロロホルム中の β -ジケトンとリン酸トリブチル (TBP) により、濃塩酸中のチタン (IV) 錯体抽出を行なった。この結果、これらの β -ジケトンはチタン (IV) イオンに対して解離した形ではなく、非解離のままで結合し抽出されていることが結論される。

4.2.2 実験

実験はすべて (298 $\pm$ 0.5)K の恒温室において行った。液-液分配法において平衡に達するために及ぼす因子として、次の四つを挙げることができ⁸⁾。

- (1) キレート剤のケト-エノール平衡達成速度
- (2) 各相内の拡散
- (3) 界面通過反応
- (4) 化学反応

キレート剤のケト-エノール平衡に関しては、

①実験に使用するキレート剤を含むクロロホルム溶液は、キレート剤を溶解した後、(298 $\pm$ 0.5)K の恒温室中で20時間以上放置したものを用いた。

②実験方法としては、チタン (IV) 濃度を希薄 ($[\text{Ti (IV)}] < 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) にすることにより、反応したキレート剤のケト-エノール平衡に及ぼす影響を誤差の範囲で抑えた。

各相内の拡散及び界面過反応の影響を取り除くためには、次の実験を行い条件を定めた。すなわち $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ のチタン (IV) を含む塩酸溶液及びキレート剤を含むクロロホルム溶液を作成し、振とう数を変化させてチタン (IV) の抽出を行った。この結果ストローク幅 4 cm, ストローク数毎分 400 回以上という条件においては、チタン (IV) は常に一定の抽出率を示すため、以後の実験は全てストローク幅 4 cm, ストローク数 600 回という条件で行った。

化学反応における平衡を確認するために、本実験と同様の水相と有機相を遠沈管内に入れ、上記の振とう条件で一定時間振とうし、20分間以上振

とうすることにより反応が平衡に達することを確認した。そこで本実験における抽出においては常に30分間の振とうを行った。また真の平衡に達していることを確認するために、逆抽出法⁹⁾によるチタン (IV) の分配比をも測定し、正抽出で得た値と同一であることを確認した。

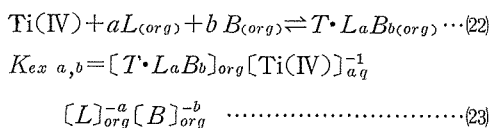
このようにチタン (IV) 抽出における抽出条件を決定した後、各種濃度のチタン (IV) 抽出を行い、チタン (IV) 濃度が分配比に影響を及ぼさない $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ において実験を行った。

20cm³ 用共栓付遠沈管に、水相としてチタン (IV) を含む塩酸溶液 5 cm³ を、有機相として抽出剤を含むクロロホルム溶液 5 cm³ をとり、上記の条件で平衡に達するまで激しく振とうを行った。つぎに遠心分離した有機相は 1 mol dm^{-3} 塩酸溶液と再び振とうを行い、チタン (IV) を逆抽出した。最初の水相及び逆抽出した水相中のチタン (IV) 濃度は、アスコルビン酸を用いたジアンチピリルメタンによる発色により分光光度計を用いて定量を行った¹⁰⁾。

4.2.3 β -ジケトン及びリン酸トリブチルによる濃塩酸中のチタン (IV) の抽出に関する数式的取り扱い

濃塩酸中に存在するチタン (IV) の化学種は、一般的に $\text{Ti(OH)}_c\text{Cl}_d$ (ただし添字の c 及び d は 0~4) と表わすことができる。しかしながら塩酸濃度が 11.6 mol dm^{-3} という高い領域であるため、有機相中に抽出される化学種の形を定める基礎データはまだ得られていない。そこで有機相中に抽出されるチタン (IV) 錯体を一般的な形として T で表わす。また中性抽出剤 TBP は L で表わし、非解離の β -ジケトン (ケト型, エノール型のうちの一方または両方) を B で表わす。

平衡に達した有機相中において、 L 及び B , 又はいずれか一方と結合したいくつかのチタン (IV) の化学種は、次のようにまとめることができる。



ここで添字 a, b はそれぞれ、0, 1 または 2 のいずれかであり、 K_{ex} は平衡定数である。

実験的に求められるチタン (IV) の分配比 (D)

は、下記のとおりである。

$$D = [\text{Ti(IV)}]_{\text{org}} [\text{Ti(IV)}]_{\text{aq}}^{-1} \dots\dots\dots (24)$$

$$= \sum \sum [T \cdot L_a B_b]_{\text{org}} [\text{Ti(IV)}]_{\text{aq}}^{-1}$$

$$= \sum \sum K_{ex, a, b} [L]_{\text{org}}^a [B]_{\text{org}}^b \dots\dots\dots (25)$$

ここで

$$[\text{Ti(IV)}]_{\text{aq}} = \sum \sum [\text{Ti(OH)}_c \text{Cl}_d]_{\text{aq}} \dots\dots\dots (26)$$

であり、添字 c 及び d はそれぞれ $0 \sim 4$ である。

これらの定数は、最小自乗法を用いたカーブフィッティング法により(23)式より求めた。

4.2.4 各種抽出剤によるチタン(IV)の抽出

図3は、水相として種々の濃度の塩酸を、有機相として 0.1 mol dm^{-3} の抽出剤を含むクロロホルムを用いた場合のチタン(IV)の分配比と塩酸濃度の関係を示したものである。図1から、TBP、TTA 及び BA を抽出剤としてチタン(IV)抽出を行った場合、いずれの場合においてもチタン(IV)の分配比は塩酸濃度に非常に大きな依存性を示すことがわかる。

次に水相として塩化リチウムを加え、塩化物イオン濃度を 11.6 mol dm^{-3} に保った場合の結果を図4に示す。この結果、TBP を抽出剤として用いた場合のチタン(IV)抽出は、図3の場合と比べ

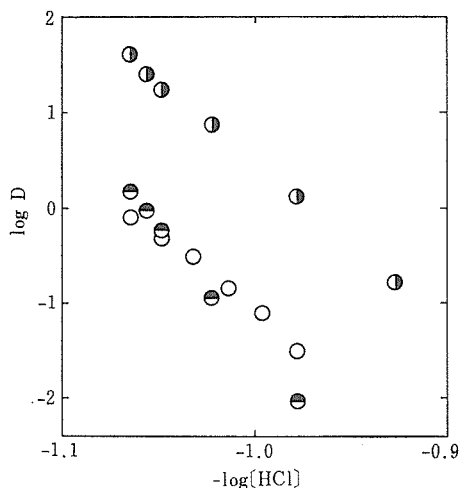


図3 クロロホルムと塩酸の間のチタン(IV)の分配比と塩酸濃度の関係

有機相: 0.1 mol dm^{-3} の抽出剤を含むクロロホルム溶液

●: TBP ○: TTA
◐: BA

水相: 種々の濃度の塩酸溶液

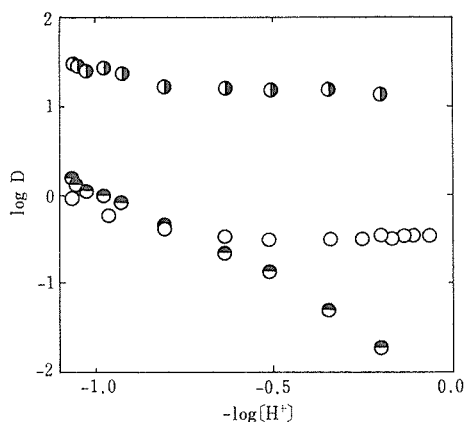


図4 クロロホルムと水相の間のチタン(IV)の分配比と水素イオン濃度の関係

有機相: 0.1 mol dm^{-3} の抽出剤を含むクロロホルム溶液

●: TBP ○: TTA ◐: BA

水相: 11.6 mol dm^{-3} の (H, Li) Cl 溶液

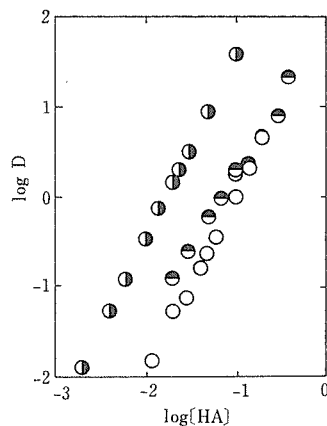


図5 クロロホルムと塩酸の間のチタン(IV)の分配比と抽出剤濃度の関係

有機相: 種々の濃度の抽出剤を含むクロロホルム溶液

●: TBP ○: TTA
◐: BA

水相: 11.6 mol dm^{-3} の塩酸溶液

水素イオン濃度の影響が非常に小さくなる。更に β -ジケトン抽出剤としてチタン(IV)抽出を行った場合には、TBP による抽出の場合と同様チタン(IV)抽出に及ぼす水素イオン濃度の影響が非常に小さくなるが、水素イオン濃度が更に減少するとついに水素イオン濃度を変化させてもチタ

ン(IV)の分配比に影響を及ぼさない領域があらわれる。BA を抽出剤としてチタン (IV) 抽出を行う場合、水素イオン濃度の非常に小さい領域においては、再び分配比が大きくなることが既に報告されている¹¹⁾。しかしながら、このような pH の高い領域におけるチタン (IV) 抽出は、他の多くの金属イオンの抽出と同様に解離した抽出剤イオンと金属イオンにより形成された金属錯体であり¹²⁻¹³⁾、強酸性溶液中からのチタン(IV)はこれらと異なる化学種の抽出であることが推定できる。

有機相中のチタン(IV)の化学種を知るために、水相を 11.6 mol dm^{-3} に保ち、クロロホルム中の抽出剤濃度の分配比に及ぼす影響を調べたのが図5である。図に見られるように、分配比の対数はTTA 及び BA の濃度の対数に対して2次の依存性を示す。これは2分子の抽出剤がチタン(IV)1原子に結合し抽出されているためである。しかしながら、 $\log D \text{ vs. } \log [\text{TBP}]_{org}$ のプロットは定数を示さない。そこで最小自乗法を用いてカーブフィッティングを行ったところ、TBP により抽出されるチタン(IV)の抽出化学種は、この実験条件下で1分子及び2分子のTBP がチタン(IV)に結合したものであることが判明した。得られた抽出定数を表1に示す。

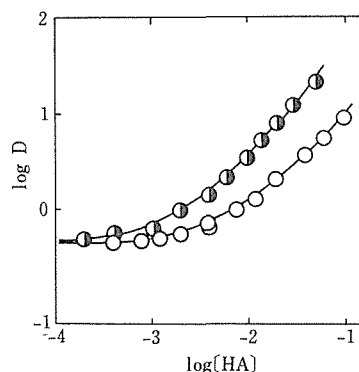


図6 0.05 mol dm^{-3} の TBP を含むクロロホルムと塩酸の間のチタン (IV) の分配比と抽出剤濃度の関係

有機相: 0.05 mol dm^{-3} の TBP および
種々の濃度の抽出剤をふくむ
クロロホルム溶液

○: TTA ●: BA

水相: 11.6 mol dm^{-3} の塩酸溶液

実線は、 $D = \sum \sum K_{ex} a, b [L]_{org}^a [B]_{org}^b$

に表1の値を代入して求めたものである。

4.2.5 TBP および β -ジケトンによるチタン(IV)混合錯体の抽出

有機相に TBP 及び β -ジケトン (TTA または BA) を共存させ、濃塩酸中のチタン (IV) 抽出を

表1 二相間分配におけるチタン (IV) の抽出定数

(a) TBP 抽出	$\log K_{ex} a, b$
$K_{ex 1,0} = [TL]_{org} / [\text{Ti(IV)}][L]_{org}$	0.64
$K_{ex 2,0} = [TL_2]_{org} / [\text{Ti(IV)}][L]_{org}^2$	1.92
(b) TTA 抽出	$\log K_{ex} a, b$
$K_{ex 0,2} = [TB_2]_{org} / [\text{Ti(IV)}][B]_{org}^2$	2.03
(c) BA 抽出	$\log K_{ex} a, b$
$K_{ex 0,2} = [TB_2]_{org} / [\text{Ti(IV)}][B]_{org}^2$	3.55
(d) TTA-TBP 抽出	$\log K_{ex} a, b$
$K_{ex 1,1} = [TLB]_{org} / [\text{Ti(IV)}][L]_{org}[B]_{org}$	3.21
$K_{ex 1,2} = [TLB_2]_{org} / [\text{Ti(IV)}][L]_{org}[B]_{org}^2$	3.32
(e) BA-TBP 抽出	$\log K_{ex} a, b$
$K_{ex 1,1} = [TLB]_{org} / [\text{Ti(IV)}][L]_{org}[B]_{org}$	3.73
$K_{ex 1,2} = [TLB_2]_{org} / [\text{Ti(IV)}][L]_{org}[B]_{org}^2$	4.24

有機相: TBP と β -ジケトンまたは一方だけを含むクロロホルム溶液

水相: 11.6 mol dm^{-3} の塩酸溶液

記号は、L: TBP B: TTA or BA T: $\text{Ti(OH)}_c \text{Cl}_d$ (ただし、 c 及び d は 0 ~ 4 である) で表わす。

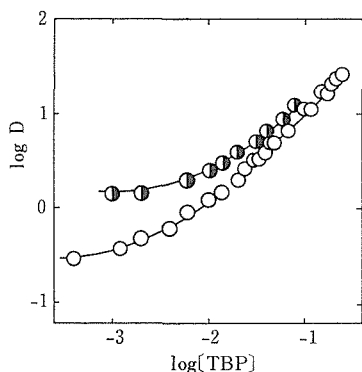


図7 0.05 mol dm⁻³ の TTA 又は 0.02 mol dm⁻³ の BA を含むクロロホルムと塩酸の間のチタン(IV)の分配比と TBP 濃度の関係

有機相: 0.05 mol dm⁻³ TTA 又は 0.02 mol dm⁻³ BA に種々の濃度の TBPを加えたクロロホルム溶液

○: TTA ●: BA

水相: 11.6 mol dm⁻³ の塩酸溶液

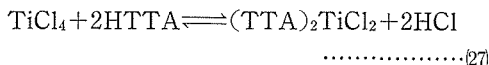
実線は、 $D = \sum \sum K_{ex} a, b [L]_{org}^a [B]_{org}^b$ に表1の値を代入して求めたものである。

行ったところチタン(IV)の抽出率は著しく向上した。クロロホルム中の β -ジケトン濃度を一定に保ち TBP 濃度を変化させ、濃塩酸中のチタン(IV)抽出を行った結果の TBP 濃度のチタンの分配比に及ぼす影響を図6に示す。また図7は、クロロホルム中の TBP 濃度を一定に保ちながら β -ジケトン濃度を変化させ、濃塩酸中のチタン(IV)抽出を行った結果の β -ジケトン濃度のチタン(IV)の分配比への依存性を示したものである。最小自乗法を用いた計算によりクロロホルム中に抽出されたいくつかのチタン(IV)の共抽出化学種を仮定すると、図5に見られる各々の抽出剤により抽出される $T \cdot L$ 、 $T \cdot L_2$ 、及び $T \cdot B_2$ という3種類の抽出化学種に加えて、2種類の抽出剤がチタン(IV)と結合して抽出される $T \cdot LB$ 及び $T \cdot LB_2$ という化学種も同時に抽出されていることを示す。計算された平衡定数の値は表1に示す。

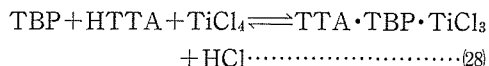
4.2.6 液-液分配法によるチタン(IV)の抽出機構

有機相としてクロロホルムを用いた本研究の結果⁷⁾を、Roland, Pondant, 及び Duyckaerts⁴⁾が1,2-ジクロロエタンを用いて行った結果と比較する。1,2-ジクロロエタンを用いた場合、チタ

ン(IV)の分配比は、TTA 及び TBP 濃度に関して2次の依存性を示し、TTA-TBP 混合抽出系においては1:1の混合錯体として抽出されている。またチタン(IV)とTTAとの反応において、TTAは解離した形で反応すると結論づけている。これらの反応を数式で表わすと、TTAのみとの反応は、



であり、混合錯体が抽出される場合、TTA分子のプロトンが一つとれ



という形で反応すると結論づけている。

酸性溶液中のチタン(IV)の加水分解に関しては、すでに数編報告されているが¹⁴⁻¹⁶⁾、強塩酸中におけるチタン(IV)の化学種はほとんど知られていない。そこで濃塩酸中におけるチタン(IV)の平衡時における取り扱いとして、式(22)~式(26)のように示す。そして抽出される化学種の中の β -ジケトンの形についてのこれ以上の討論は不可能である。しかしながら、 β -ジケトンは解離した形でチタンと(IV)結合しているという結論は図3及び図4の結果、すなわち酸濃度が高くなれば TTA 及び β -ジケトンに対するチタン(IV)抽出が良くなるという結果と矛盾する。これは Starý と Hladký の結果¹¹⁾、すなわちチタン(IV)は pH 2以上の領域において、ベンゼン中のベンゾイルアセトンにより抽出され分配比は pH の増加に伴って増大するという結果とも矛盾する。チタン(IV)の加水分解は、 pH が高くなるに伴って増加する。しかし本研究のような pH の極端に低い領域においては、チタン(IV)の加水分解は抑えられているであろう。更に pH の低い領域における BA によるチタン(IV)抽出の分配比がマイナスの依存性を示すことは、BAに関するチタン(IV)抽出が、配位子分子からのプロトンの自由度を伴うと考えらる。

以上の考察により、TBPの場合と同様に TTA 及び BA は共に非解離の状態でチタン(IV)と反応すると推定される。BAとの抽出に関しては、更に次のように考えることができる。すなわち、BAは高い pH 領域において通常金属イオンと共に TTA よりも良い抽出率を示す。しかしながら、こ

の混合抽出系に見られるトリソルベイト $T \cdot LB_2$ は、表1に見られるようにあまり大きな平衡定数の値を示さない。例えば TBP 濃度が 0.05 mol dm^{-3} であり BA 濃度が 0.1 mol dm^{-3} のとき、有機相中に抽出された全チタン(IV)濃度に対して $T \cdot LB_2$ の占める割合は12パーセントである。また $T \cdot L_2B$ という形の化学種は、本実験における解析の結果存在しないことが結論された。

混合抽出剤系におけるチタン(IV)抽出の著しい抽出率の増加は、 $T \cdot LB$ による。Sekine と Dyrssen¹⁷⁾ は TTA 及び β -イソプロピルトロポロンと Cu(II) 及び Zn(II) の混合キレート錯体の抽出を行った。この結果、この系においては予測される以上の Cu(II) 及び Zn(II) の抽出が起こることを示した。すなわち、HA 及び HB によりジソルベイトの抽出を行う際の確率から求め得る理論的抽出定数は、次のように表わすことができる。

$$Kex \text{ mix} = 2\sqrt{Kex_A \cdot Kex_B} \dots\dots\dots (29)$$

ただし、 Kex_A は HA に対して、 Kex_B は HB に対しての抽出定数である。式(8)を用いて本研究における結果と理論的抽出定数を比較すると、下表のようにまとめることができる。

	$\log Kex_{1:1(stat)}$	$\log Kex_{1:1(obs)}$
TBP-TTA	2.28	3.21
TBP-BA	3.04	3.73

クロロホルム中に TBP と TTA を共存させ濃塩酸中のチタン(IV)抽出を行った場合、実験により得られたチタン(IV)の抽出定数は、式(29)より得られる理論値の8.5倍の値を示す。また TBP と BA を含むクロロホルム中へ濃塩酸溶液中のチタン(IV)を抽出する場合においても、実測値は理論値の4.9倍の値を示す。そこで実測値より計算された値を用いて TBP-TTA 系に代入すれば、TBP 及び TTA の濃度が共に 0.05 mol dm^{-3} の時、有機相中に抽出されるチタン(IV)の化学種のうち、実に80パーセントが $T \cdot LB$ の形で抽出されていることを見いだした。

以上の結果から、濃塩酸中のチタン(IV)を抽出剤を含むクロロホルム中に抽出する場合、中性抽出剤 TBP によるチタン(IV)抽出と同様、TTA 及び BA を抽出剤として用いる場合にも非解離のキレート剤がチタン(IV)と結合し抽出されている

ことが結論される。一般に金属イオンのキレート剤による抽出は、 pH の高い領域においては金属イオンに解離したキレート剤が順次結合し、中性錯体が抽出されていることは、すでに速度論的な見地からも報告されている¹⁸⁾。しかし比較的 pH の低い領域において、速度論の見地からの研究では金属イオンに非解離のキレート剤が反応する例も報告されており¹⁹⁾、本研究の実験領域のような非常に酸濃度の高い領域におけるチタン(IV)抽出においては、非解離のキレート剤が金属イオンと結合し抽出されるという結果は理論的にも無理がないものと思われる。

4.2.7 結論及び今後に残された問題点

(1) 結論

本研究において得られた結果を以下にまとめる。

(イ) 水相としてチタン(IV)をふくむ塩酸溶液を、有機相として抽出剤をふくむクロロホルム溶液を用いた場合のチタン(IV)の抽出平衡に達する条件を定めた。この結果、両相を 5 cm^3 ずつ取り 20 cm^3 用遠沈管を用いて抽出を行う場合、ストローク幅 4 cm 、ストローク数毎分 600 回で 30 分間振とうを行えばよいという結論を得ることができた。

(ロ) 水相としてチタン(IV)を含む種々の濃度の塩酸溶液を、有機相として 0.1 mol dm^{-3} の抽出剤を含むクロロホルム溶液を用いた場合の塩酸濃度のチタン(IV)の分配比に及ぼす影響を検討した。さらに水相としてチタン(IV)を含む種々の濃度の塩酸溶液に塩化リチウムを加え、塩化物イオン濃度を 11.6 mol dm^{-3} に保った溶液を、有機相として抽出剤を含むクロロホルム溶液を用いた場合の水素イオン濃度のチタン(IV)の分配比に及ぼす影響をも合わせて検討した。この結果、いずれの場合においても酸濃度の非常に高い領域においては酸濃度が増すと分配比が向上する。つまり pH が3以上の領域における解離した抽出剤イオンと金属イオンより形成される金属錯体とは別の形のものが抽出されることを見出した。

(ハ) 有機相中のチタン(IV)の化学種を知るために、水相としてチタン(IV)を含む 11.6 mol dm^{-3} の塩酸溶液を、有機相として種々の濃度の抽出剤を含むクロロホルム溶液を用いて、チタン(IV)

の分配比に及ぼす抽出剤濃度の影響を検討した。この結果、抽出剤として TTA 及び BA を用いた場合には、チタン(IV) 1 原子に対して抽出剤が 2 分子結合して抽出されているが、TBP を用いた場合には TBP が 1 分子結合したものと 2 分子結合したものが共に抽出されることが結論される。

(二) 水相としてチタン(IV)を含む 11.6 mol dm^{-3} の塩酸溶液を、有機相として TBP 及び β -ジケトン (TTA または BA) を共存させたクロロホルム溶液を用いて抽出を行った結果、いずれの場合においても著しい抽出率の向上が見られた。数式的解析の結果、この抽出率の向上は、次の二つの原因によるものである。

(a) 1 種類の抽出剤によるチタン(IV)抽出の場合に抽出される $T \cdot L$, $T \cdot L_2$, 及び $T \cdot B_2$ という化学種に加えて $T \cdot LB$ 及び TLB_2 という形の化学種も同時に抽出される。

(b) 通常 2 種類の抽出剤による金属イオンの抽出の場合、 $T \cdot L$, $T \cdot L_2$ 及び $T \cdot B_2$ 以外に $T \cdot LB$ が $2\sqrt{K_{ex T \cdot L_2} \cdot K_{ex T \cdot B_2}}$ という値だけ抽出される。しかし本実験においては、理論的に算出される値と比べ TBP-TTA 混合錯体に関しては 8.5 倍の値を示し、TBP-BA 混合錯体に関しては 4.9 倍の値を示す。すなわちいずれの系においても協同効果を示すことを見いだした。

(2) 今後に残された問題点

強酸中のチタン(IV)の溶媒抽出に関しては、すでにいくつかの報告がなされており、本研究においても抽出されるチタン(IV)に対する抽出剤に関して検討を行い、種々の結論を得た。しかしながら、最終的に結論しかねる部分としてチタン(IV)の強酸中における溶存状態を挙げることが出来る。平衡論的に解明しうる部分として、強酸中のチタン(IV)を抽出剤により有機相中へ抽出する場合の水相中の陰イオンをチタン(IV)と錯形成しにくい過塩素酸イオン等を用いて、塩化物イオン、臭化物イオン、よう化物イオン等と置き換え、水溶液中におけるチタン(IV)の錯形成状態を知ることが挙げられる。また速度論的見地から、酸濃度の非常に高い領域におけるチタン(IV)の抽

出と、酸濃度の低い領域における抽出を比較検討することにより抽出機構を解明し、酸濃度の非常に高い領域における抽出機構をより明確にできることが期待される。

参 考 文 献

- 1) R. M. Diamond and D. G. Tuck: Progr. Inorg. Chem. **2** 109 (1960)
- 2) T. Sekine and Y. Hasegawa: Solvent Extraction Chemistry Fundamentals and Application Page 556~559 Marcel Dekker, INC. New York and Basel (1977)
- 3) A. K. De and M. S. Rahaman: Anal. Chim. Acta. **31** 81 (1964)
- 4) G. Roland, M. Pondant, and G. Duyckaerts: Anal. Chim. Acta. **85** 331 (1976)
- 5) G. Roland, M. C. Blandiaux, and G. Duyckaerts: Anal. Chim. Acta. **85** 127 (1976)
- 6) 小松 優: 日本化学会第38秋季年会予稿集(1978)
- 7) Y. Komatsu: J. Inorg. Nucl. Chem. (in press)
- 8) 関根達也, 小松 優: 分析化学 **23** 222 (1974)
- 9) T. Sekine, Y. Komatsu, and J. Yumikura: J. Inorg. Nucl. Chem. **35** 3891 (1973)
- 10) 石井 一: 分析化学 **16** 110 (1967)
- 11) J. Starý and E. Hladký: Anal. Chim. Acta. **28** 227 (1963)
- 12) T. Sekine, Y. Komatsu, and M. Sakairi: Bull. Chem. Soc. Japan. **44** 1480 (1971)
- 13) 関根達也, 小松 優: 分析化学 **24** 94 (1975)
- 14) L. G. Sillén and A. E. Martell: Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Special Publ.No. 17. Chem. Soc., London (1964). and Special Publ. No. 25. Chem. Soc. London (1971)
- 15) 永長久彦, 小松 優: 第7回中部化学関連学協会大会予稿集 (1976)
- 16) 永長久彦, 小松 優: 日本化学会第 38 秋季年会予稿集 (1978)
- 17) T. Sekine and D. Dyrssen: J. Inorg. Nucl. Chem. **26** 2013 (1964)
- 18) T. Sekine, Y. Koike, and Y. Komatsu: Bull. Chem. Soc. Japan. **44** 2903 (1971)
- 19) Y. Komatsu, H. Honda, and T. Sekine: J. Inorg. Nucl. Chem. **38** 1861 (1976)

5. TiO₂ 多形相の安定性と相転移に関する研究

5.1 多形相の熱力学的安定性

5.1.1 緒言

常圧相のアナターゼ及びブルーカイトは、大気圧下では不可逆的な発熱反応を伴ってルチルに転移する、この転移温度は、試料合成の出発物質や処理条件によって、400℃～1100℃ 程度まで変化する^{1,2)}。Roy の研究³⁾によれば、アナターゼ及びブルーカイトとも、400℃ 以下では熱水中でもルチルに転移せず、擬平衡的な転移温度が存在する。更に、低温では、ゲルの結晶化を始め、多くの反応で、アナターゼが選択的に生成し⁴⁾、天然の成因⁵⁾からも、アナターゼは低温相的であることから、ルチルは TiO₂ の高温相、アナターゼは低温相であると明言している文献^{4,5,6)}も少なくない。しかし、一方で、ルチルは室温以上の全温度領域で生成することなどから、ルチルが安定相で他の二相は準安定相と述べている文献⁷⁾もある。ブルーカイトについては、天然には数mm径以上の比較的大きな結晶が得られるにもかかわらず、従来、高純度の結晶を合成することは極めて難かしいとされてきた。このように、これら多形の生成条件や転移温度は複雑に変化し、合成実験から

安定関係を決定することは困難で、熱力学的手法が安定関係を決定するための最も有効な方法と考えられる。

表1に示すように、ルチルとアナターゼに関しては、今までに多くの熱力学データが発表されている。この表から明らかのように、Navrotsky & kleppa⁸⁾らは、アナターゼは全温度領域でルチルに対して準安定であることを発表した⁸⁾が、Robie & Waldbaun⁹⁾によればアナターゼは1000 K 以下では低温安定相となっている。このようにデータは非常に分散しており、確度の高い熱力学データの発表が必要とされてきた、一方、ブルーカイトについては、高純度試料に関するデータは今まで発表されていない。

以上の観点から、我々は、溶解熱法により転移のエンタルピー、レーザーフラッシュ法により熱容量の測定を行い、これら多形の熱力学的安定性に関する研究を行った、なお、高压相については、試料の調整が十分でないことから測定は行わなかった。

5.1.2 転移のエンタルピー

溶解熱法の原理

溶解反応(1)及び(2)における溶解のエンタルピー

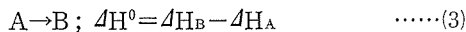
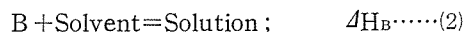
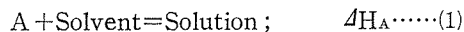
表1 TiO₂多形の熱力学的データ (文献値)

相 転 移	文献 (発表年度)	$\Delta H_T^0/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_T^0/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta G_T^0/\text{kJ mol}^{-1}$	T / K
アナターゼ ↓ ル チ ル	10 (1960)	-31.0	0.33	-31.1	298.15
	11 (1965)	-11.7±5.9	—	—	298.15
	12 (1967)	-11.7	0.12	-11.8	298.15
	7 (1967)	-5.19	0.42	-5.31	298.15
	8 (1968)	+0.42	0.42	+0.29	298.15
	13 (1968)	—	—	-1.05±0.84	523
	14 (1975)	-6.03	0.38	-6.14	298.15
ブルーカイト ↓ ルチル	15 (1961)	-0.42*	—	—	294
TiO ₂ II ↓ ルチル	16 (1967)	-3.2**	—	—	294

* 天然産ブルーカイト、純度悪い

** 試料はルチルとの混合物

ΔH_A 及び ΔH_B を測定すれば、転移反応 ((3)式) の転移の標準エンタルピー ΔH^0 が求められる。



溶解熱法による反応熱の多くの測定は、主に、室温近傍で作動する HF 溶液熱量計によって行われてきた。それに対し、kleppa とその共同研究者達は、高温下における酸化物熔融体への溶解反応から多くの固体化合物（主に酸化物）の生成熱や転移熱を精度良く求める方法を発展させてきた。本研究も kleppa との共同研究によって実行された。この方法の特徴として、HF 溶液熱量計を用いる場合と比較して、適当な溶媒を用いることにより、ほとんどの難溶性物質 (TiO_2 も HF 溶液には不溶) に適用できること、また、溶解熱の絶対値が圧倒的に小さいため反応のエンタルピーが精度良く求まること、等が挙げられる。しかし、確度の高いデータを求めるには、以下に記するように種々の検討が必要であった。

実験

(1) 試料

(i) アナターゼ試料：プロポキンドチタン（東

表2 アナターゼ試料の分光分析値

不純物	重量パーセント
Na	0.04
Ag	0.01
Au, Si	<0.001
Mg, Ca	<0.001
Al, Fe	<0.001
Pb, Cr	<0.001
H ₂ O (F)	0.07

京化成製) を室温、純水中で加水分解し、沈殿した非晶質のチタニアゲルを30ccの白金容器に充填し、0.1M NaF 熱水溶液中でアナターゼへの結晶化とアナターゼ粒子の成長を行った。処理条件は、処理温度：430℃、処理圧力：1 kb、処理時間：24hrs、であった。アナターゼ粒子は、熱水処理後温水で十分に洗浄し、971K で2hrs の熱処理を行い、アナターゼ試料とした。試料の分光分析の結果を表2に示した。

(ii) ブルーカイト試料：この合成法及びキャラクタリゼーションについては(3.2)で述べられている。

(iii) ルチル試料：溶解熱測定用のルチル試料

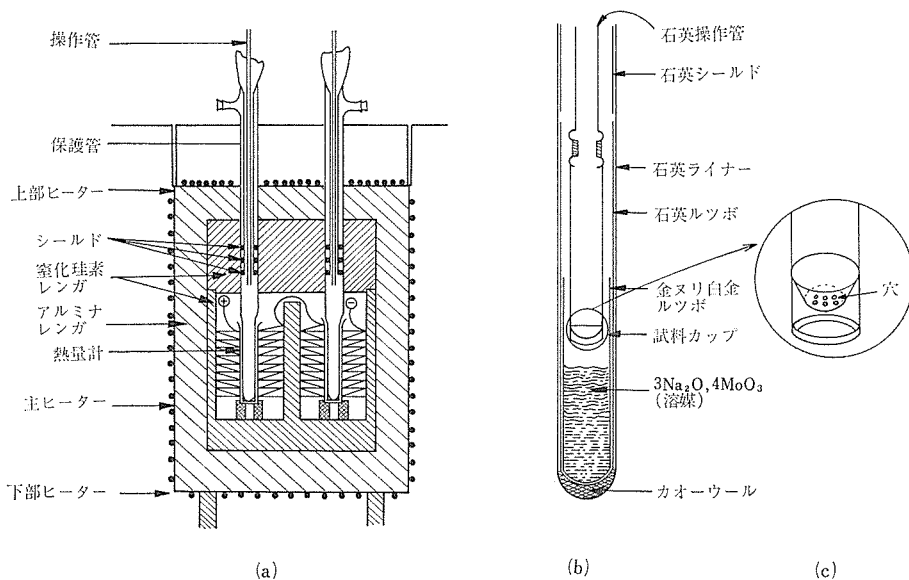


図1 カルベ型双子微小熱量計

は、対応するアナターゼ及びブルーカイト試料から1250℃、4 hrs の熱処理によって転移させられた後、軽く粉碎され、150メッシュ以下のものが用いられた。試料の結晶性は十分に良く、また不純物の含有量は出発物質のアナターゼ及びブルーカイト試料と同程度と考えられる。ただし、蒸発性不純物について、出発物質より、それぞれ、0.07wt%ほど減少した。

(2) 測定方法

溶解熱の測定はシカゴ大学 kleppa 研究室に設置されているカルベ型の子型微小熱量計を用いて行われた。装置と試料セルの概略図が図1に示されている。溶質試料は、当初浅底ルツボ型の試料カップに充填されたが、測定終了後しばしば未溶解部分が観察されたので、図1に示すような二重底カップを考案した。上部底の方には小穴が開けられており、下部底は上部底からもれた粉末試料が散失しない程度に極力浅くした。この試料カップを用いることにより、小数回の攪拌操作でも溶質は迅速に溶解した。溶媒には $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{M}_2\text{O}_3$ を使用し、測定は $971 \pm 2\text{K}$ で行われた。溶質試料を充填した試料カップは溶媒の液面より5～10 mm 上部に設置され、熱平衡に達してから試料カップの上下動によって溶解、攪拌操作が行われた。その間のダミーと反応との間の温度差は80対の pt-pt13%Rh サーモパイルで検出、増幅後レコーダーに記録され、プランメーターでピーク面積が測定された。攪拌操作に対する熱量補正は、1.3 J/run (全熱量の20～40%)で、1回の測定に要した溶媒と溶積は、それぞれ、約20 g 及び30～50mg であった。溶媒は毎3回の測定後に交換された。溶解熱測定に対する相補的実験として、DSC 及び DTA による転移熱の測定も行われた。

実験結果と考察

表3に、ルチル、アナターゼ及びブルーカイトの971 Kにおける $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{M}_2\text{O}_3$ への溶解のエンタルピー ΔH_{sol} が示されている。()内は測定回数で、誤差は平均値からの標準偏差として示されている。いずれの ΔH_{sol} も吸熱であった。また表には(3)式から求められたアナターゼ→ルチル、ブルーカイト→ルチル転移の、それぞれの転移のエンタルピー $\Delta H_{\text{A-R}}$ 及び $\Delta H_{\text{B-R}}$ が示されている。

表3 TiO_2 多形の溶解及び転移のエンタルピー

試料	$\Delta H_{\text{sol}}/\text{kJ mol}^{-1}$
アナターゼ	11.5 ± 0.7 (12)
ブルーカイト	13.8 ± 0.2 (7)
ルチル*	14.8 ± 0.4 (12)
ルチル**	14.5 ± 0.3 (7)
$\Delta H_{\text{A-R}}^0/\text{kJ mol}^{-1}$	-3.3 ± 0.8
$\Delta H_{\text{B-R}}^0/\text{kJ mol}^{-1}$	-0.7 ± 0.4

測定温度: $971 \pm 2\text{K}$, 溶媒: $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{M}_2\text{O}_3$

* アナターゼ試料から調製

** ブルーカイト試料から調製

アナターゼ→ルチル転移: この転移のエンタルピーは、本実験から $\Delta H_{971}^0 = -3.26 \pm 0.84\text{ kJ mol}^{-1}$ と求められた。この反応に関し、多くの報告がなされているが、下記のように、データは非常に広く分散してる、 $\Delta H_{298}^0 = -31\text{ kJ mol}^{-1}$ (JANAF(I), 1960)¹⁰⁾, $\Delta H_{903}^0 = -0.4 \pm 0.2$ (Rao et al., 1961)⁸⁾, $\Delta H_{298}^0 = -11.7 \pm 5.9$ (Margrave and Kleppa, 1967)⁷⁾, $\Delta H_{1183}^0 = +11.7$ (Vahldick, 1966)¹⁹⁾, $\Delta H_{298}^0 = +0.42$ (ONR Reports, 1968)⁸⁾。我々の実測値はこれらのデータの中間値を示しているが文献値相互間の分散の度合いは明らかに、それぞれが示した測定誤差範囲を越えている。したがって、文献値の測定方法と、データの信頼性を検討した。燃焼法 (JANAF(I)¹⁰⁾, Margraue and Kybett¹¹⁾による測定では、アナターゼの耐熱性に問題があるため、燃焼温度は比較的低くおさえないといけない。したがって、燃焼が完全に完了しない危険性と、反応物質及び生成物質の表面エネルギーや歪エネルギーが無視できない可能性がある。DTAによる測定 (Rao¹⁹⁾)では、データは DTA 曲線の基線の変化に著しく依存する。Rao は試料としてゲルの大気中における結晶化によって生成したアナターゼを用いているが、一般に、この種の試料は加熱過程において収縮が起こり、基線の変化が大きいが、したがって、Rao のデータは見掛け上小さくなったピークを測定した可能性が強い。Vahldick⁹⁾や ONR Report⁹⁾では、データの解析において明らかに論理的矛盾を犯している。すなわち、彼等は、アナターゼ→ルチル P-T 転移の曲線からクラジウス-クラペイロンの式を用いてを求めているが、

この転移曲線は不可逆の反応によるもので、真の平衡曲線ではなく、一種の準安定的な反応曲線を示しているに過ぎない。Navrotsky and Kleppa⁷⁾のデータは、我々と同じ溶解熱法によるものであり、測定装置、溶媒その他の測定条件まで、我々の方法と極めて良く類似している、それにもかかわらず、データはそれぞれの再現精度以上に互いに分散している。溶解熱測定において、系統誤差をもたらす要因として下記のものが考えられる。

(1)ピーク面積を熱量に変換する場合のキャリブレーションの不正確さ、(2)溶解反応の未完了、(3)溶解反応開始前(熱平衡待期中)時の溶質と溶媒蒸気との反応、(4)溶媒の溶解度が小さく、 $4H_{sol}$ が溶質量に比例しない、(5)溶質試料の表面エネルギーや歪エネルギーが無視できないほど大きい、(6)溶質試料中の不純物と溶媒とが特殊な反応をする、などの要因が挙げられる。これらの要因のうち、熱量のキャリブレーションは熱容量既知のAuを用いたエンタルピー法によっているが、今までの測定により、 $\pm 1\%$ の信頼性が確認されている。要因(3)について、通常熱平衡に達するのに1~2 hrsを用すが、10hrs以上の保持時間に対しても、通常のrunとの差異は観測されなかった。要因(4): 20gの溶媒に対し、溶質が200mg以上に達するまで、溶解量と溶解のエンタルピーとの間には比例関係が成立することを確認した。要因(5)用いたアナターゼ試料の粒径は2~3 μm 以上であった。また、粉末X線回折パターンによれば、回折ピークのラインブロードニングは観測されず、十分結晶性は良いことを確認した。したがって、表面エネルギーや歪エネルギーの影響は無視できると考えられる。要因(6): これらの反応の有無又は可能性を正確に知ることは必ずしも容易ではないが、我々の用いた試料に関しては、微量の金属不純物以外に0.07 wt%程度の蒸発性不純物を含んでおり、 OH^- とするならば、溶解時に気化する H_2O の H_2O の気化熱は1 molの TiO_2 あたり130J以下で、この影響は再現精度以下と推定される。最後に要因(2)について検討した。Navrotsky らの TiO_2 の溶解のエンタルピーの値は4.2~10.5 KJ mol^{-1} で我々の値よりかなり小さい。使用した溶媒は同じ組成で、しかも、組成変化に対しては、バッファー作用があるため、多

少組成が異なっても $4H_{sol}$ はほぼ同じ値を示すはずである。したがって、溶解熱は溶解量に比例するので、Navrotsky らの測定では、 TiO_2 の溶解が完全には完了していなかった可能性がある。事実、我々の測定でも、旧式の試料カップを用いたときには、カップの底に未溶解試料が観察されることがあり、更に反応容器の底部近傍まで十分に攪拌しないときは、Navrotsky らのデータと同程度の値を示した。以上の事柄から、我々のアナターゼルチル転移のエンタルピーのデータは、文献値と比較して信頼性が高いと評価される。

ブルーカイト→ルチル転移: この転移のエンタルピーは本実験からは、 $971 \pm 2 \text{ K}$ において、 $-0.71 \pm 0.37 \text{ kJ mol}^{-1}$ と求められた。ブルーカイトに関する熱化学データは、今までほとんど発表されていない。その理由は、天然の結晶は純度が悪く、一方高純度試料の合成が困難であったことによると推定される。ただし、米国Arkansas産のブルーカイト試料に関するDTA (Rao et al., 1961)¹⁵⁾及びDSC²⁰⁾の測定結果によれば、天然産ブルーカイトの $4H^0$ の推定値は0.1~1.2 KJ mol^{-1} で、溶解熱法で求められた合成試料に関する値とはほぼ一致した。この系の溶解熱測定の際には、アナターゼ→ルチル転移の場合と同様な検討がなされており、データの確度は再現精度と同程度と推定される。

5.1.3 TiO_2 の熱容量

TiO_2 多形の熱容量測定の概要

ルチル及びアナターゼの熱容量に関しては、かなり多くの研究が発表されており、実測値の多くは、Thermophysical Properties of Matter, vol. 5²¹⁾に編集されている。一方、JANAF Tables^{10, 12, 14)}では、今までに発表された測定値を吟味し、多くの物質については比較的信頼性の高い熱容量のテーブルをのせている。しかしながら、同テーブルではルチルの場合、特に、高温熱容量の文献値間の不一致が著しいため、確度の高い実測値の必要性を指摘している。熱容量の正確な値は化学反応や多形間の熱力学的安定関係を考察するのに重要であるばかりでなく、格子振動に関する情報も与える、熱容量の解析に関しては、

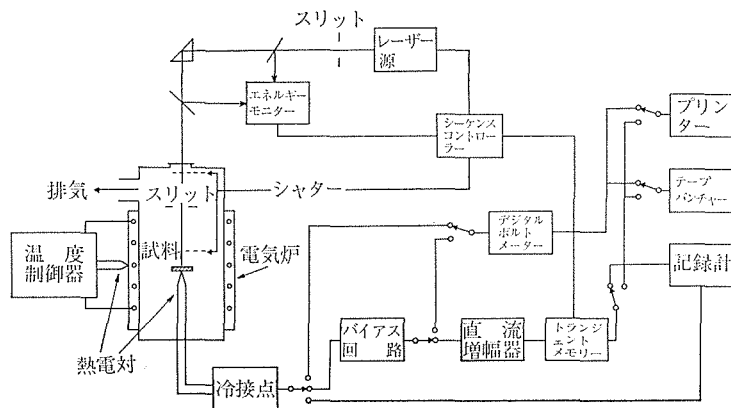


図2 レーザーフラッシュ熱量計のブロック図

直流増幅器及びトランジエントメモリー部は熱拡散率測定用で熱容量測定には必要ない。

ルチルについてのいくつか報告されているが、いずれも室温以下の低温領域に関するものであり、しかも、実測値を良く説明するのに成功していない(6.2参照)。一方、ブルーカイトについては、文献値は皆無である。これは高純度試料の調製が困難であったことによるものと思われる。

以上の観点から、比較的広い温度範囲で精度の良い測定を行い得るレーザーフラッシュ法によって、ルチルとブルーカイトの熱容量を 80 K から 1100 K にわたって測定した。

実験

(1) 試料

(イ) ルチル試料：レーザーフラッシュ法による熱容量測定では、試料はできるだけ熱拡散率の大きいものが望まれる。したがって、試料としてベルヌーイ法で育成した単結晶(中住クリスタル製)を用いた。この結晶を大気中において1300 K以上で十分に焼鈍し、成長方向に垂直な方向に薄く切り出し、測定試料とした。測定試料は厚み：2 mm、径：9~10mmの小円板で、質量は0.765gであった。試料原料と同質の原料粉末中の主な不純物は、Na：0.005wt%，Al及びSi<0.003wt%，試料と同質結晶の純度は99.99%以上と報告されている²²⁾。

(ロ) ブルーカイト試料：この試料の調製法及びキャラクタリゼーションについては(3.2)で述べられている。この試料は粉末であるため、10φ×10×0.15mmのAgカップに、400mgの試料

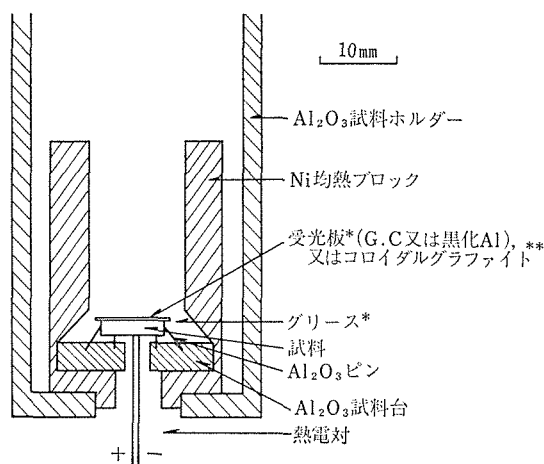


図3 レーザーフラッシュ熱量計の試料回り

* 熱容量の絶対値(室温)測定用に使用する。

** 熱容量の温度変化測定には試料に直接 DGF (コロイダルグラファイト) を吹きつける。

と粒径 10μm 以下の Ag 微粒子 150mg を混合したもの を充填し、5.5 ton/cm² で加圧成形した。

(2) レーザーフラッシュ法の原理と測定方法

1961年 Parker によって、この方法による(熱定数：熱容量、熱拡散率及び熱伝導率)の測定方法が発表されて以来、主に熱拡散率の測定方法として普及してきたが、比較的近年になって、かなり高精度の熱量計として改良されてきた^{23,24)}。この方法の特徴としては、他の測定法(断熱法や投下法など)と比較した場合、試料が少量でよいこ

と、測定時間も短かく、装置も比較的簡便で、適用温度範囲も広い、などの特徴をもっている。当研究所に設置されている装置のブロックダイアグラムを図2に示す。測定の原理はレーザー光を円板状試料に照射して熱エネルギー E を与え、それによる試料の温度上昇 ΔT を熱電対により検出して定圧熱容量 C_P を次式から求める。

$$C_P = \frac{1}{m} \left(\frac{E}{\Delta T} - C \right)$$

ここで、 C は試料系の試料以外の熱容量の総和で、 m は試料の質量である。

上式から明らかのように、 C_P を高精度で測定するには熱容量既知の物質を使用することが多いので、 E 及び ΔT をいかに精度良く求めるかにかかっている。

E の測定：現在のところ試料に照射するレーザーパルスエネルギーの絶対値を直接求める方法はないので、パルス光を一定の割合で分割し、エネルギーモニター（Si フォトセル）でエネルギーの相対値を計測し、熱容量既知の標準物質（ Al_2O_3 単結晶）を用いて絶対値に換算している。この際、光の吸収を常に一定にするための受光板（図3参照）は、常に同一のものを使用することが望ましいが、温度が可変の場合、受光板と試料との熱接触を十分良く保つことが困難で、DGFなどのコロイダルグラファイトを塗布する、実際の測定では、室温における熱容量の絶対値を求める時は、受光板方式を採用し、熱容量の温度変化を求める時は塗布剤方式をとっている。しかし、後者の方法でも、高温になるとグラファイト被膜が破れること（特に、単結晶の場合）が多く、光の吸収率が温度に対して一定で、安定な受光剤の開発が望まれている。当所の装置ではエネルギーモニターの再現精度は $\pm 0.3\%$ であるため、2個のエネルギーモニターを使用して精度の向上を図った。更に、スリットの位置を従来はエネルギーモニターの後部に位置していたのを前部にも設置し、余分な光をモニターしないようにした。

ΔT の測定：レーザー法の特徴の一つは試料からの熱リークを実験的に直接補正できることである。図4に示すように、熱リークが小さいときは $\Delta V (= V - V_0) - t$ （時間）直線から、また熱リークが大きいときは $\ln \Delta V - t$ 直線から $t=0$ のと

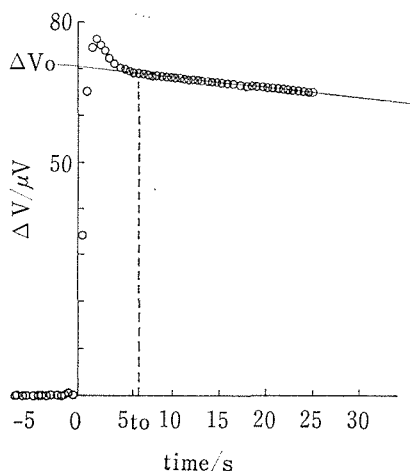


図4 レーザーフラッシュ前後の試料温度の時間変化

試料温度（熱起電力）は0.5秒間隔でプリンターに記録し、グラフから ΔV_0 を求める。高温では、縦軸は対数でプロットする。

きの ΔV をグラフ的に求めた。ここで V_0 はレーザー光をフラッシュしないときの試料の熱電対の熱起電力である。しかし、図から明らかなように、 $t=0$ から $t=t_0$ まで、すなわち、試料に光が照射されてから試料が熱的に均一化されるまでの間の熱リークは上の方法では補正できない、経験的には、 $t_0=5\sim 10$ 秒以内なら、この誤差は重要でないが、 TiO_2 の粉体の場合は圧縮しても $t_0>30$ 秒となり、實際上測定が不可能であった。そのため、ブルーカイトの測定の場合には、熱媒体としてAg粉体を用い、両者を混合、圧縮することにより、 $3\sim 5$ 秒となり、測定が可能になった。また、このような熱リークの補正方法は、試料の周囲の温度変化は十分小さいことが前提になっている。したがって、図2のような均熱ブロックが用いられた。試料からの熱リークはできるだけ小さいことが望ましい、 ΔV は熱起電力の測定の分解能と雑音の面から、1 K相当（CRCの場合 $\sim 80\mu\text{V}$ ）以上が望ましい、したがって、高温測定の場合ラディエーションシールドや光の入射方向にシャッター機構などが設置されたが、その効果についてはなお検討である。使用熱電対の温度較正は、白金抵抗測温体を標準温度計として用いたが、100 Kで1 Kの測温誤差は C_P に対して数パーセントの誤差となるので、特に、室温以下

で精密に行う必要があった。

実際の測定では、ルチルについては、東大工学部の、また、ブルーカイトについては、当研究所のレーザーフラッシュ熱量計を用いた。熱電対は、ルチルの場合、80～500 K では直径0.05 mm の CC, 300—1100 K では同径の CRC, ブルーカイトの場合は、全温度領域で CRC を用い、試料には銀ペーストで接着した。

熱容量の測定値の確度は、室温以上では Al_2O_3 に関する実測値と NBS の標準データ²⁶⁾との差で表わした。我々の用いた装置では、100～800 K までは NBS のデータ $\pm 0.5\%$ と以内で一致し、800—1100 K では 1% 以内で一致した。

測定結果

(1) ルチルの熱容量²⁵⁾

図 5 に、室温付近における C_p の測定結果を文献値と共に示す。図から明らかなように、測定の再現精度は $\pm 0.5\%$ 以内であった。80 K から 100 K までの測定結果を文献値と共に図 6 に示す。なお試料は最初帯黄白色であったのが、1100 K までの測定終了後にやや青灰色を帯びるようになった。これは酸素空孔が生じ化学量論的組成から多少ずれたことによると考えられるが、熱容量に関しては再測定しても同じ結果が得られた。測定の再現精度は 80 K から 800 K まで $\pm 0.5\%$ 以内、800 K から 1100 K まで 1% 以内であった。実測値の平滑化曲線から求めた各温度でのモル熱容量を表 4 に示す。

室温以下の熱容量は Macdonald & Seltz (68—298 K)²⁷⁾, Shomate (52—298 K)²⁸⁾, Dagdale et al. (12—290 K)²⁹⁾, keesom & Pearlman (1—20 K)³⁰⁾ 及び Sandin & Keesom (0.3—20 K)³¹⁾ らによって測定されている。我々の実測値は、Macdonald & Seltz の値より 1～3% ほど小さく、JANAF Tables^{10,12,14)} で基本データとして採用している Shomate 及び Dugdale et al. らの値とは、130—298 K 間で $+0.7\%$ 以内で一致した。しかし、130 K 以下では、我々のデータは Shomate らの値より 1～2% ほど偏った。この偏りに関してはなお実験的検討が必要と思われる。

室温以上の高温熱量については、Naylor (298—1800 K)³²⁾, Arthur (293—1073 K)³³⁾, Lietz

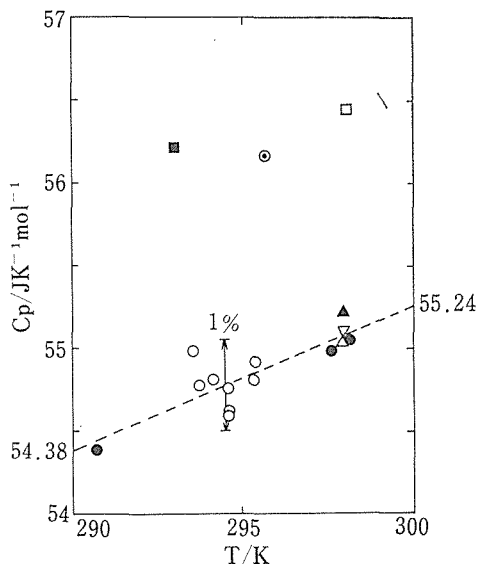


図 5 室温におけるルチルの熱容量

○：本測定値，●：Shomate，■：Lietz，
⊙：Macdonald & Seltz，□：Naylor，
▲：JANAF Tables I¹⁰⁾，△：JANAF Tables II¹²⁾，
▽：JANAF Tables II¹⁴⁾，破線は本測定値の温度変化を示す。

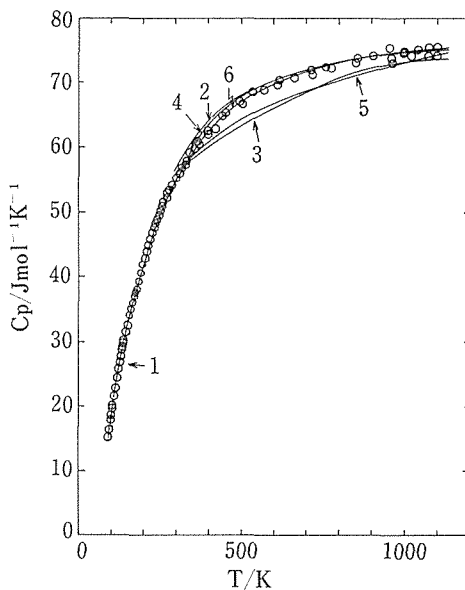


図 6 80 K から 1100 K までのルチルの熱容量

○：本測定値，1. Shomate，2. Naylor，3. Lietz
4. JANAF Tables I¹⁰⁾，5. JANAF Tables II¹²⁾，
6. JANAF Tables III¹⁴⁾

(293—1193 K)³⁴⁾ らによって実測値が発表されている。図 5 に示したように、室温近傍において、

表4 ルチル及びブルーカイトの熱容量

T/K	ルチル $C_P/\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	ブルーカイト $C_P/\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
80	13.42	—
100	18.86	18.70
120	24.29	24.13
140	29.44	29.00
160	34.24	33.96
180	38.50	36.91
200	42.29	40.31
220	45.64	43.55
240	48.64	46.50
260	51.07	49.94
280	53.23	52.25
298.15	55.08	54.90
300	55.24	55.07
320	57.29	57.17
340	59.13	59.13
360	60.31	60.72
380	61.33	62.04
400	62.37	62.85
450	64.82	65.17
500	66.84	67.35
550	68.51	68.70
600	69.70	69.70
690	70.55	70.40
700	71.33	71.13
750	72.02	71.60
800	72.67	71.90
850	73.29	—
900	73.83	—
950	74.22	—
1000	74.55	—
1050	74.84	—
1100	75.01	—

我々の実測値の平均値は Shomate, Dugdale et al. の実測値や JANAF Tables の値と $\pm 0.2\%$ 以内で一致した, しかし, Macdonald & Seltz Naylor, Lietz らの実測値より $2.5 \sim 3\%$ ほど小さい, また, 図6に示したように, 文献値相互の不一致は, $400 \sim 500\text{K}$ で特に著るしく, Lietz のデータは Naylor のものより 7% も小さい, 我々の測定結果はこの温度範囲において, Naylor の値より $1.5 \sim 3\%$ ほど小さく, また, Arthur 及

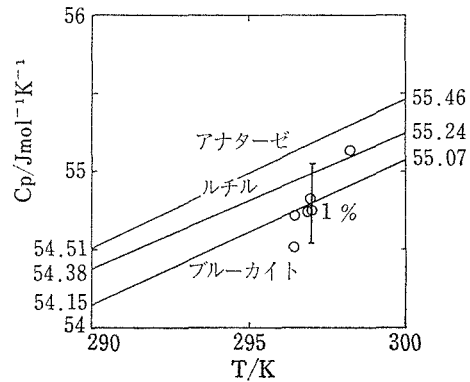


図7 室温におけるブルーカイトの熱容量

○: 本測定値, 実線はそれぞれの相の熱容量の温度変化を示す. ルチルの値は図5と同じ, アナターゼの値は JANAF Tables III¹⁴⁾から引用した.

び Lietz らのデータより $3 \sim 5.5\%$ ほど大きくなった. 一方, 一般に高い信頼性がおかれている JANAF Tables においても, 第一版¹⁰⁾と第二版¹²⁾では, 500 において 5.2% も異なっている. 最近発表された改訂値¹⁴⁾では, 1966 年以降に本格的実測データが発表されていないにもかかわらず, 第一版に近い値が採用されている. このように JANAF Tables では実測値の重みの取り方かなりの任意性があり, ルチルの熱容量に関して確度に疑問が残されていた. しかし, 我々の測定結果は, 1975 年の改訂値と良く一致し, $130 \sim 350\text{K}$ では $\pm 0.7\%$ 以内, $350 \sim 1100\text{K}$ では $-0.3 \sim -0.7\%$ 以内で一致した.

(2) ブルーカイトの熱容量

図7に, 室温におけるブルーカイトの熱容量の測定結果を, ルチル及びアナターゼのデータ¹⁴⁾と共に示す. 図から明らかなように, 測定値の再現精度は $\pm 0.5\%$ で, ルチルの場合と同様であった. ブルーカイトの熱容量の文献値は今まで報告されていないが, ルチルの値よりは, 約 0.4% , アナターゼよりは約 0.8% ほど小さい値を示した. 100K から 850K までの測定結果を, ルチル及びアナターゼのデータ¹⁴⁾と共に, 図8に示す, 測定値の再現精度は, 100K から 600K までは $\pm 0.5\%$, 600K から 850K までは $\pm 1\%$ 以内であった. 表には, 実測値から求めた平滑値を, ルチルの平滑値と共に示した. ブルーカイトのデータは室温以下では, ルチル及びアナターゼの値より小さく,

特に, 180 K から 240 K では, ルチルの値より 1 ~ 3 % ほど小さい値を示した. 室温以上では, ルチルの値よりやや大きくなり, 最大 0.7 % 程度 (350 ~ 400 K) 大きくなった. しかし, 600 K 以上ではルチルの値とほぼ一致したが, 高温になるにつれ, やや小さくなる傾向にあった.

ブルーカイトの実測値の確度は, ルチルの場合と比較してやや低いと推定される. まず, ブルーカイトの場合試料系全体の熱容量の値から, 試料容器 (Ag) と熱媒体 (Ag 粉末) の熱容量を補正する必要がある. 別個に測定された試料容器と熱媒体の熱容量のデータは再現精度と同程度の確度を有していると考えられる. ブルーカイト試料と Ag の量はほぼ等しかったので, ルチルの精度と比較して, 1.4 倍程度低下したと考えられる.

5.1.4 TiO₂ 多形の安定関係

多形間の熱力学的安定関係は転移の自由エネルギー ΔG^0 の大きさによって決定される. 相 A から相 B への転移反応 $A \rightarrow B$ において, 各相の熱容量 C_p とある温度 T_1 における転移のエントルピー $\Delta H_{T_1}^0$ が測定されていれば, 任意の温度 T における転移の自由エネルギー ΔG_T^0 は次式で表わされる.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - \Delta S_T^0 T \quad \dots(5)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^T (C_p^B - C_p^A) dT \quad (T < T_1) \dots(6)$$

$$\Delta S_T^0 = \int_0^T \frac{C_p^B - C_p^A}{T} dT \quad \dots(7)$$

表 3 及び表 4 のデータからアナターゼ→ルチル及びブルツカイト→ルチル転移の各熱力学データを求め, 表 5 及び, 図 9 に示した. ここで, 130 K 以下のルチル, 及び全温度領域のアナターゼの熱力学データは JANAF (1975) の値を採用した. ブルーカイトについては, 100 K 以下の熱容量のデータが不足しているが, ルチルやアナターゼのデータを基準にして, 100 K 以下のエントロピー S^0 とエントルピーの変化を推定し, $\Delta S_{100}^0 = 10.0 \text{ Jmol}^{-1}$, $H_{100}^0 - H_{100}^0 = -0.62 \text{ kJmol}^{-1}$ を求めた. また, 700 K 以上のブルーカイトの C_p としてルチルの値を代用した. 得られた ΔG^0 の確度は ΔG_I^0 , ΔG_{II}^0 とともに, $\pm 50 \sim \pm 100\%$ を越えないと評価される. 以上の結果, アナターゼとブルーカイトは大気圧下では全温度領域で, ルチルに対し

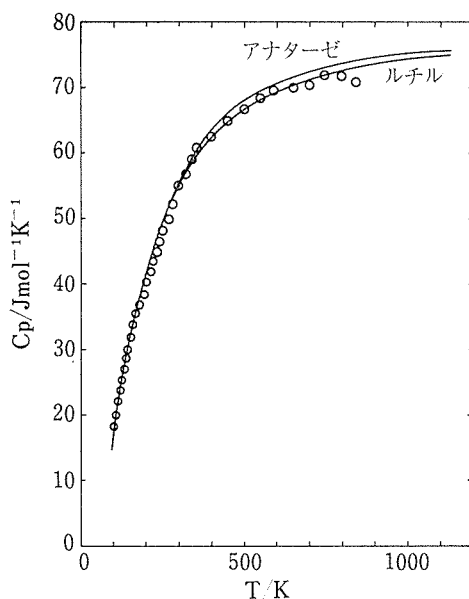


図 8 100 K から 850 K までのブルーカイトの熱容量○: 本測定値, 実線はルチルとアナターゼ¹⁴⁾の値を示す.

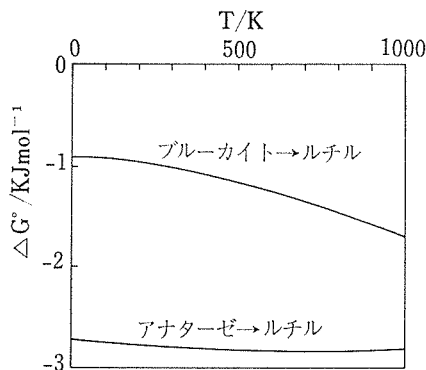


図 9 アナターゼ及びブルーカイトの転移の自由エネルギー

て準安定相で, 更に, ブルーカイトはアナターゼに対しては熱力学的に安定であることが明らかになった. ΔG^0 の文献値は, ブルーカイト→ルチルに対しては発表されていない. 一方, アナターゼ→ルチルに対して, JANAF Tables では, $\Delta G_{298}^0 = -31.1 \text{ kJmol}^{-1}$ (第 1 版)¹⁰⁾, -11.8 kJmol^{-1} (第 2 版)¹²⁾, -6.1 kJmol^{-1} (補充版)¹⁴⁾ のように, 各版ごとに全く異なる値を示している. これは, この Tables で採用した ΔH^0 の実測値の信頼性が乏しいことによっているが, 既に, (3.2.2) で議論したように, 我々の求めた ΔH^0 のデータの信頼性はかなり高く, したがって,

表5 アナターゼ→ルチル(I)及びブルーカイト→ルチル(II)転移の熱力学データ

T/K	$\Delta H^0/\text{kJ mol}^{-1}$		$\Delta S^0/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$		$\Delta G^0/\text{kJ mol}^{-1}$	
	I	II	I	II	I	II
0	-2.7	-0.9	0	0	-2.7	-0.9
298	-2.7	-0.7	0.38	1.07	-2.8	-1.0
971	-3.3	-0.7	-0.52	0.99	-2.8	-1.7

表6 TiO₂ 多形のマードルンゲエネルギー

	陽イオン サイトポ テンシ ャ ル	陰イオン サイトポ テンシ ャ ル	陰イオン サイトポ テンシ ャ ル	マードル ンゲ定 数	マードル ンゲエ ネ ルギー
	ϕ_C/V	$\phi_{A I}/V$	$\phi_{A II}/V$	M	$U_M/\text{KJ mol}^{-1}$
ルチル	-44730	25880	—	4.802	-13630
アナターゼ	-44356	26475	—	4.788	-13670
ブルーカイト	-44514	25913	26200	4.804	-13620
TiO ₂ II	-45116	25702	—	4.814	-13670

ΔG^0 の信頼性も、従来のデータと比較して、十分高いものと評価される。

TiO₂ 多形の凝集エネルギー U を Born-Harber サイクルにより、熱化学データから求めた。

$$U = 4H_i^0 - L - D + 2A - I_i$$

ここで、 $4H_i^0$ は各多形の生成熱で、 $4H_{i,R}^0 + 4H^0$ ($4H_{i,R}^0$ はルチルの生成熱で $-939.9 \text{ kJ mol}^{-1}$)¹⁴⁾ で表わされる。また、 L は Ti 金属の蒸発熱で、 $422.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 D は O₂ 気体の解離エネルギーで $490.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 A は酸素原子の電子親和力で $-707.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、そして I は Ti 金属の最初の四つのイオン化ポテンシャルの和で $8786.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ と報告されている。これらの結果は表7に示されている。

一方、Born-Mayer モデルによるイオン結晶の凝集エネルギーは、マードルンゲエネルギーを $U_M = NMz^2e^2/10^7r_0$ 、反発エネルギーを $U_R = aNe^{-r/r_0}$ (a, ρ : 定数) で示せば、次式で計算される。

$$U = U_M + U_R = \frac{NMz^2e^2}{10^7r_0} (1 - \rho/r_0) \quad \dots(9)$$

ここで、 N (アボガドロ数) = $9,023 \times 10^{23}$ 、 z (陽イオンと陰イオンの電荷の最大公約数) = 2、 e (電

表7 TiO₂ 多形の凝集エネルギーの実験値と理論値の比較

	凝集エネルギー 実験値/ kJ mol ⁻¹	斥力のバ ラメータ pr ⁻¹	凝集エネルギー 理論値/ kJ mol ⁻¹	共有結合に 関するパラ メータ ****
ルチル	-12021	0.2140	-10710	10.9
アナターゼ	-12018	0.2371	-10430	13.2
ブルーカイト	-12020	0.2210	-10610	11.7
TiO ₂ II	-12018***	0.2094	-10800	10.1

* Born-Haber サイクルから求めた実験値、

** 単純な Born-Mayer モデルから計算した理論値

*** $4H^0 \Pi \rightarrow R$ の値は文献 (6) から引用した。

**** 凝集エネルギーの実験値と理論値との差を実験値で割った値を示す。

子の電荷) = $4,803 \times 10^{-10} \text{ cm}^{3/2} g^{1/2} S^{-1}$ 、 r_0 は陽イオン間の平衡距離である。TiO₂ の場合、それぞれの Ti とその周囲に配位している 6 個の O との平均距離をとった。 $r_0 = 1,959 \text{ \AA}$ (ルチル)³⁵⁾、 $1,946 \text{ \AA}$ (アナターゼ)³⁶⁾、 $1,960 \text{ \AA}$ (ブルーカイト)³⁷⁾、及び $1,957 \text{ \AA}$ (TiO₂ II)³⁸⁾。表6に、各多形の各サイトのポテンシャルとマードルンゲ定数 M 及びマードルンゲエネルギーを示した。

次に、 ρ/r_0 は次式で示される³⁹⁾。

$$\rho/r_0 = \frac{Mz^2e^2/r_0}{9V/C + 2Mz^2e^2/r_0} \quad \dots(10)$$

V は 1 分子当たりの体積で $31.22 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ (ルチル)、 $34.07 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ (アナターゼ)、 $32.17 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ (ブルーカイト) 及び $30.65 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ (TiO₂ II) である。 β は圧縮率で、実測値として、 $4.647 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ (ルチル)、 $6.09 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ (アナターゼ)⁴¹⁾ が与えられているが、ブルーカイトの実測値は報告されていない。Anderson & Nafe²⁾ は β と $2M/P\rho$ (M は分子量、 P は 1 分子当りの原子数、 d は密度) との間に、次式が成立することを示した。

$$\ln \beta = n \ln (2M/Pd) + b \quad \dots(11)$$

酸化物の場合、 $n=3$ 又は 4 であるが、 $n=3$ と仮定すると、ルチルのデータから、 $b = -\ln (4.244 \times 10^{15})$ が得られ、アナターゼの圧縮率の計算値は $6.03 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ となり、実測値と良く一致する。したがって、これらの値を用いて、上式から β を計算すると、 $5.07 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ (ブルーカイト)、 $4.38 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ (TiO₂) が求められた。以上の値を用いて計算した ρ/r_0 と U

値のを表7に示した。ルチルの凝集エネルギーの理論値として、 $-1016.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Lennard-Jones モデル)⁴³⁾, $-1147.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Born-Mayer モデル)⁴⁴⁾, $-1233.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (単純 Born-Mayer モデル)³⁹⁾ の値が報告されている。理論値が一致しないのは、モデルによって斥力の評価の方法が異なるためであるが、我々の計算値は Lennard-Jones モデルによる文献値と Born-Mayer モデルによる文献値の中間的値を示した。どのモデルによる理論値が一番信頼性が高いかどうかに関しては簡単には評価できない。しかし、同一モデルを適用するかぎり、多形間の相対的変化については信頼性が高いと考えられる。結果として、 TiO_2 の多形間の安定関係は、マードルングエネルギーからはアナターゼ、 $\text{TiO}_2\text{II} > \text{ルチル} > \text{ブルーカイト}$ 、斥力を考慮した凝集エネルギーの理論値からは、 $\text{TiO}_2\text{II} > \text{ルチル} > \text{ブルーカイト} > \text{アナターゼ}$ となった。凝集エネルギーの実験値と理論値との差は、共有結合に起因していると考えられている。単純に、その差を実験値で割った値が共有性に比例するとするならば表7のような値が得られる。この結果によれば、共有結合の程度は、 $\text{アナターゼ} > \text{ブルーカイト} > \text{ルチル}$ TiO_2II の順になった。一見、結晶構造からは、ブルーカイトの方がアナターゼより複雑で共有性が高いように見えるが、アナターゼは、四つの多形の中で、セル体積が一番大きいにもかかわらず、Ti の回りに配位している酸素六面体の Ti—O 距離の平均値が一番短く、構造的にも a 軸、 b 軸方向に規則的な鎖構造が存在する。したがって、アナターゼの共有性が高いことは構造的にも矛盾していないと思われる。ブルーカイトの Ti—O 距離は $1.8 \sim 2.04 \text{ \AA}$ で、多形の中で一番短い結合が存在する。したがって、ローカルな共有性はブルーカイトが一番大きいと考えられる。

酸素六面体の結合の様式において、共有する edge の数は、ルチル及び TiO_2II : 2, ブルーカイト : 3, アナターゼ : 4 であるので、相の安定関係は、Pauling 則⁴⁵⁾から、ルチル、 $\text{TiO}_2\text{II} > \text{ブルーカイト} > \text{アナターゼ}$ の順になる。

Hasia⁴⁶⁾は分子軌道論に基づいて、 TiO_6^{8-} 内の π 結合及び σ 結合の重なり度の大きさを計算し、安定関係はルチル $>$ ブルーカイト $>$ アナターゼの

順であることを推定している。

以上述べたように、ルチル、アナターゼ及びブルーカイトの安定関係は、熱力学的実験結果と理論値結果とは良く一致した。

5.1.5 結論と今後に残された問題

(1) 結論

高純度アナターゼ及びブルーカイト試料の転移のエンタルピーを高温溶解熱法により、 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ を溶媒として $971 \pm 2 \text{ K}$ で測定し、次の結果を得た。ブルーカイト $\rightarrow$ ルチル転移に対して、 $\Delta H_{971}^0 = -0.7 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。アナターゼ $\rightarrow$ ルチル転移して、 $\Delta H_{971}^0 = -3.3 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

高度ルチル単結晶と高純度ブルーカイト試料の熱容量をレーザーフラッシュ熱量計を用いて 80 K から 1100 K まで測定した。データの再現精度は $\pm 0.5 \sim \pm 1\%$ 以内で、ルチルのデータは JANAF Tables (1975) の値と 700 K 以下で $\pm 0.7\%$ 、 $700 \sim 1100 \text{ K}$ では $-0.3 \sim -0.7\%$ 以内で一致した。ブルーカイトのデータは室温以下ではルチルの値より小さく、特に $180 \sim 240 \text{ K}$ の間では $1.5 \sim 3\%$ ほど小さい値を示した。

これらのデータから、転移の自由エネルギーとして、ブルーカイト $\rightarrow$ ルチル転移に対し、 $\Delta G_{998}^0 = -1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、アナターゼ $\rightarrow$ ルチル転移に対し、 $\Delta G_{998}^0 = -2.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ が得られ、全温度領域で、ルチルは安定相で、更に、ブルーカイトはアナターゼより熱力学的には安定であることが示された。単純 Born-Mayer モデルにより、各多形の凝集エネルギーが計算された。実験値と理論値は、高圧相を除いて、多形間の安定関係について、同じ結果を示した。

(2) 今後に残された問題

今後の課題としては、 ΔG^0 の決定精度をもっと上げることが望ましい。そのためには $\Delta \bar{H}_{sol}$ の測定精度の向上と、 C_p については、特にブルーカイトに関して極低温領域までの測定が望まれる。理論的には、化学結合力についてもっと深く考察する必要があるが、実験的に求められた多形間のわずかなコネルギー差を定量的に議論することはかなり困難と思われる。

参 考 文 献

- 1) Gmelin's Handbuch: Der Anorganischen Chemie, System-Number **41**, 226 (1951)
- 2) R. D. Shonnon: AEC Accession No. 35253, Rept. No. UCRL-11001, p. 1~97. (1964)
- 3) F. Datchille, P. Y. Simons, and R. Roy: Am. Mineral, **53**, 1929 (1968)
- 4) W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman: "Rock Forming Minerals" vol. **5**, p. 42 (1965)
- 5) 桐山良一: "構造無機化学" **1** 卷, p. 135 (1968)
- 6) 森山信男, 砂川一郎, 都城秋穂: "鉱物学", 岩波, (1975)
- 7) A. Navrotsky and O. J. Kleppa: J. Am. Ceram Soc., **50**, 626 (1967)
- 8) R. A. Robie and D. K. Waldbaum: U. S. Geol. Surv. Bull. **1529**, p. 146 (1968)
- 9) F. D. Rossini, P. A. Cowie, F. O. Ellison, and C. C. Browne: "Properties of Titanium Compounds and Related Substances", ONR Report ACR-17, Office of Naval Research Department of the Navy, p. 178 (1956)
- 10) D. S. Stull 編 "JANAF Thermochemical Tables" Dow Chemical, p. 351 (1965)
- 11) J. L. Margrave and B. D. Kybett: Tech. Report No. AFMO-TR-65-123, 1965
- 12) D. S. Stull and H. Prophet 編, "JANAF Thermochemical Tables", 第2版, NSRDS-NBS **37**, p. 1053 (1971)
- 13) R. O. Schailinn and B. W. Vink: Geochim Cosmochim. Acta, **31**, 2399 (1967)
- 14) M. W. Chase, J. L. Curnett, H. Prophet, R. A. Macdonald, and A. N. Syverud: J. Phys. Chem. Ref. Data, **4**, 146 (1975)
- 15) C. N. Rao, S. R. Yoganarasimhan, and P. A. Feath: Trans. Farad Soc., **57**, 504 (1961)
- 16) A. Navrotsky, J. C. Jamieson and O. J. Kleppa: Science, **158**, 388 (1967)
- 17) O. J. Kleppa: "Proceedings of the Nato Advanced Study Institute", John Wiley & sons, 1369 (1976)
- 18) C. N. R. Rao: Can. J. Chem., **39**, 498 (1961)
- 19) F. W. Vahldiek: J. Less Common Metals, **11**, 99 (1966)
- 20) T. Mitsuhashi and O. J. Kleppa: J. Am. Ceram Soc., (印刷中)
- 21) Y. S. Toaloukian and E. H. Buyco 編 "Thermophysical Properties of Matter, vol. **5**" PLENUM, p. 246 (1970)
- 22) 中住譲秀: セラミックス, **3**, 731 (1968)
- 24) Y. Tokahashi, H. Yokokawa, H. Kadokura, Y. Sekine, and T. Mukaibo: J. Chem. Thermodynamics, 印刷中
- 25) 三橋武文, 高橋洋一: 窯業協会誌, (投稿中)
- 26) D. A. Ditmars and T. B. Douglas: J. Research NBS, **75A**, 401 (1971)
- 27) H. J. Macdonald and H. J. Seltz: J. Am. Chem. Soc., **61**, 2405 (1939)
- 28) C. H. Shomate: J. Am. Chem. Soc., **66**, 218 (1947)
- 29) J. S. Dugdale, J. A. Morrison and D. Patterson: Proc. Roy. Soc., **A224**, 228 (1954)
- 30) P. H. Keesom and N. Pearlman: Phys. Rev., **112**, 800 (1958)
- 31) T. R. Sandin and P. H. Keesom: Phys. Rev., **177**, 1370 (1969)
- 32) B. F. Naylor: J. Am. Chem. Soc., **68**, 1077 (1946)
- 33) J. S. Arthur: J. Appl. Phys., **21**, 732 (1950)
- 34) J. Lietz: Hamburger Beitr. Angew. Mineral. Kristallphysik, **1**, 229 (1956)
- 35) W. H. Baur: Acta Cryst., **9**, 515 (1956)
- 36) D. T. Cromer and K. Harrington: J. Amer. Chem. Soc., **77**, 4708 (1955)
- 37) W. H. Baur: Acta Cryst., **14**, 214 (1961)
- 38) P. Y. Simons and F. Datchille: Acta Cryst., **23**, 334 (1967)
- 39) M. F. Ladd: Acta Cryst., **A25**, 486 (1969)
- 40) F. Birch: J. Geophys. Res., **65**, 3855 (1960)
- 41) 山岡信男, 大坂俊明: 私信
- 42) O. L. Anderson and J. E. Nafe: J. Geophys. Res., **70**, 3951 (1965)
- 43) W. H. Baur: Acta Cryst., **14**, 209 (1961)
- 44) P. H. Wackman, W. M. Hirthe, and R. E. Frounfelker: J. Phys. Chem. Solids, **28**, 1525 (1967)
- 45) L. Pauling: "The Nature of the chemical Bond", 3rd ed, Cornell University Press, p. 559 (1960)
- 46) Yu-ping Hsia: J. Chinese Chem. Soc., **17**, (1970)

5.2 アナターゼの相転移と不純物効果

5.2.1 緒 言

純粋なアナターゼからルチルへの相転移に関する研究は多くの人達により報告¹⁻⁶⁾されている。また、この相転移に対する不純物効果の研究⁷⁻¹²⁾も多い。一般に多形相転移は新相の核形成とその成長の過程で議論されている。アナターゼ相転移の機構については酸素の格子欠損は転移を促進し格子間チタンは抑制する重要な因子となっており、雰囲気効果、不純物効果もこれらの要因に基づいて説明されている。転移速度は試料の製造履歴の相違による核形成律速、成長律速、界面反応律速、Avrami モデル等に従うことが報告されている。

これらの速度式と出発試料のキャラクタリゼーションとの相関性を確立しないと転移機構を論ずることができない情勢にある。

筆者は不純物効果に興味をもち、特に転移抑止剤の反応は結晶表面での錯形成により核形成サイトの安定化と密接に関係していると思われる。この表面錯形成反応は2.4章で述べるルチルの晶相変化剤の不純物効果である表面反応とも密接な相関性があるものと推定して研究を進めた。

5.2.2 実験方法

出発試料はチタン(IV)テトライソプロポキシド $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ を純水で加水分解処理したものと、0.1% H_3PO_4 水溶液で加水分解処理して安定化したものと2種類を調整した。いずれも生成物はゲル状チタニヤ ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) であり、100℃で24時間乾燥し、それによりアナターゼに結晶化させて使用した。この段階で初生的にルチルが生成することはない。したがって本実験は厳密には非晶質→アナターゼ→ルチルの3段階の固相転移であるが、 TiO_2 ゲル→アナターゼの結晶化については本章の問題として取り扱わないことにする。以上のような処理過程で得られたアナターゼは多量の脱水により、結晶化し、その結晶度は良くないし、一般に微粒子である特徴を有する。

種々酸化物を添加した不純物効果の実験では純水で加水分解処理して得たアナターゼを用いて、メノウ鉢の中で不純物と摩砕混合した。

転移量の測定は粉末X線回折法でアナターゼとルチルの最強線のピーク強度を測定して Spurr

and Myers (1957)¹³⁾ の式から算出した。

5.2.3 純粋なアナターゼの相転移

純水で加水分解して調製したアナターゼを出発試料に用いたルチルへの転移速度の測定結果を図10に示す。図10の転移曲線の速度式を検討した結果、Shannon and Pask (1965)⁵⁾らが提唱し解析した種々の速度式より次の Avrami (1939, 1940)¹⁴⁾ モデル式に最も良く適合することが判明した。

$$\alpha = 1 - e^{-bt^n} \quad \dots(12)$$

この速度式の解析は Suzuki and Tukuda(1969)⁶⁾の方法に従った。 α は時間 t 、定数 b 、 n に対する転移率である、(12)式を微分すると次のようになる。

$$\frac{d\alpha}{dt} = nb t^{(n-1)} (1-\alpha) \quad \dots(13)$$

(12)式は

$$\text{Ln}(1-\alpha) = -bt^n \quad \dots(14)$$

$$t = \left\{ \frac{-\text{Ln}(1-\alpha)}{b} \right\}^{1/n} \quad \dots(15)$$

(13)式と(15)式から

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= nb^{1/n} \{-\text{Ln}(1-\alpha)\}^{(n-1)/n} (1-\alpha) \\ &= k \{-\text{Ln}(1-\alpha)\}^{(n-1)/n} (1-\alpha) \quad \dots(16) \end{aligned}$$

この式で $k = nb^{1/n}$ であり、速度定数である。 k を求めるために、(14)式を次式に書き直すことができる。

$$\text{Ln}\{-\text{Ln}(1-\alpha)\} = \text{Ln } b + n \text{Ln } t \quad \dots(17)$$

この式から b と n は $\text{Ln}\{-\text{Ln}(1-\alpha)\}$ 対 $\text{Ln } t$ でプロットした直線から求められる。図11は測定値

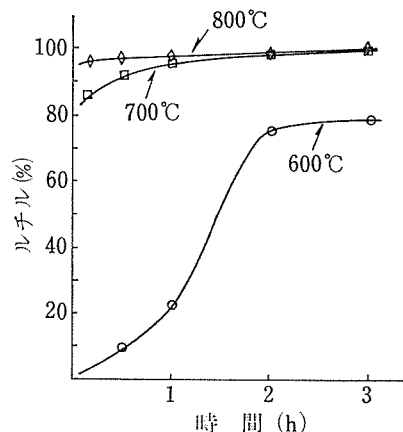


図10 純粋なアナターゼの種々温度においてルチルへの時間に対する転移量

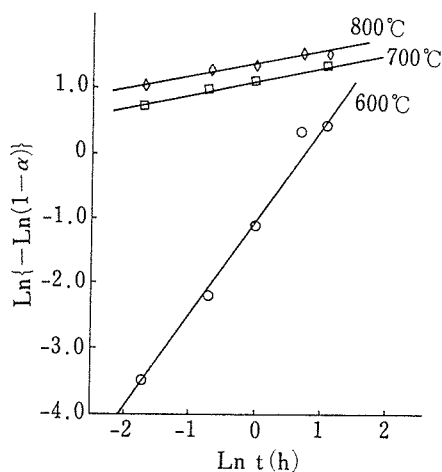
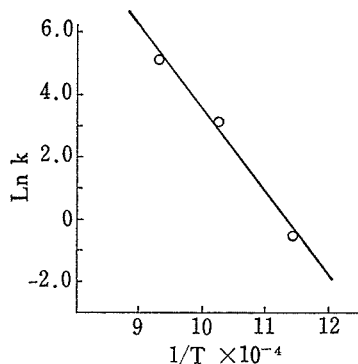
図11 図10の $\text{Ln}\{-\text{Ln}(1-\alpha)\}$ 対 $\text{Ln } t$ の相関性

図12 図11のArrhenius プロット

が(17)式によく適合することを示している。図11から求めた、 n 、 b 、 k の各定数値を表8に示す。Avrami モデルの中で無拡散転移（実際には拡散も伴うが）を仮定すれば b は温度、粒形、成長速度、核形成頻度等に依存し、 n は新相の核形成に対する様式により異なり、5以下の種々な値をとるとされている。表8で示す n 値の変動は温度により非常に大きい、これは出発試料の結晶度が悪く、かつ微粒子のために反応活性であることと関係があり、少なくとも核形成の挙動が温度により変っているものと推定される。 b と k も温度の上昇で大きく変動し、その値自体が Suzuki and Tukuda⁶⁾の硫酸チタン及び塩化チタンの加水分解で調製したアナターゼの結果よりも大きい、次に述べる0.1% H_3PO_4 水溶液で調製したアナターゼと比較すると少なくとも速度定数が著しく大きい。速度定数には前述のように n と b の両因子が関与するが、 $n < 0.5$ の場合の解析例がなく

表8 純水なアナターゼルチル転移で求めた諸定数と活性化エネルギー

試料調製	定数	温度(°C)			E (kcal/mol)
		600	700	800	
Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ を純水で加水分解したアナターゼ	n	1.41	0.24	0.20	
	b	0.273	3.00	3.90	53.6
	k (t ⁻¹)	0.56	22.34	164.8	

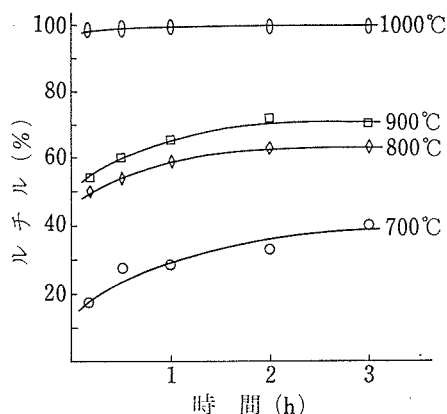
その内容が不明のために速度定数解析の詳しい議論はできない。 $\text{Ln } k$ 対 $1/T$ の相関性として Arrhenius プロットを図12に示す。この直線の勾配から求めた活性化エネルギーは 53.6 kcal/mol で、一般的に知られているアナターゼの値の約1/2である。この原因は、従来測定されたアナターゼ試料と異なり、安定化に關与する不純物を含わず、純粋なゲルから出発した微粒子でありかつ、多量の脱水過程により調製した製造履歴の特徴と密接な関係がありそうだ。

結局、 n 、 b 、 k の定数の特異な挙動も出発試料の調製の特徴としてみることもできる。この点は今後の研究に待たねばならない。

5.2.4 不純物を添加したアナターゼの相転移

(1) H_3PO_4

0.1% H_3PO_4 水溶液で加水分解して調製したアナターゼを出発試料に用いたルチルへの転移速度の測定結果を図13に示す。この速度式も Avrami モデル式に適合するのでそれを図14(a)に示す。図14(a)から求めた温度に対する諸定数を表9に示す。更に $\text{Ln } k$ と $1/T$ の Arrhenius 相関性を図14(b)に示す。図14(b)の直線性から求めた活性化

図13 0.1% H_3PO_4 で安定化したアナターゼの種々温度においてルチルへの時間に対する転移量

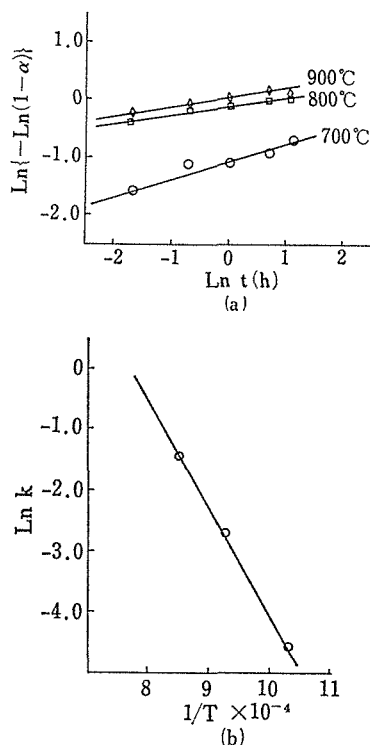


図14 図13の $\text{Ln}\{-\text{Ln}(1-\alpha)\}$ 対 $\text{Ln } t$ の相関性 (a)と Arrheniusプロット(b)

表9 0.1% H_3PO_4 を添加したアナターゼルチル転移で求めた諸定数と活性化エネルギー

試料調製	定数	温度 (°C)			E (kcal/mol)
		700	800	900	
Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ を 0.1% H_3PO_4 水溶液 で加水分解したア ターゼ	n	0.31	0.15	0.18	35.2
	b	0.340	0.887	1.051	
	$k(t^{-1})$	0.0096	0.065	1.456	

エネルギーは 35.2 kcal/mol で非常に小さい。表2の中で示す諸定数を表8の純粋なアナターゼと比較すると大きな相違がある。安定化されたアナターゼの n は大きな変動を示さない。 b も変動が小さくその値もまた小さい。 k も絶対値が小さい値を示す。要するにこれらの定数の中でも n 値が極めて小さいのは大きな特徴である。

また、活性エネルギーが小さいことは多分核形成サイトの数が安定化されて著しく少ないためであろう。一方、アナターゼの H_3PO_4 での安定化は粒子表面に PO_4 基が配位するためであることを2章で明らかにしているので、Avrami モデル

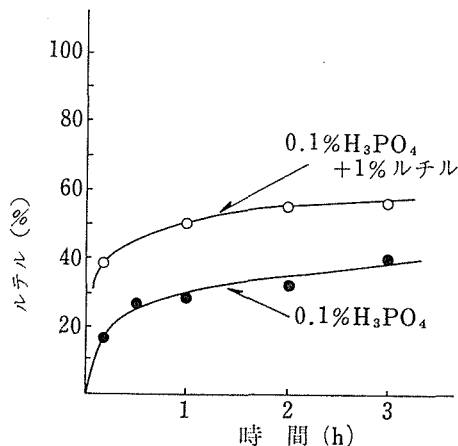


図15 700°Cにおける 0.1% H_3PO_4 で安定化したアナターゼとさらに1%ルチルの種子を添加した場合の転移量の比較

で説明できる転移現象も諸定数が表面の安定化で著しく影響を受けていることになる。これらの結果、表面状態の重要性を特に強調することができる。

図15に700°Cにおいて1%のルチルを更に添加して種子効果を検討した結果を示しているが、転移量は約2倍増大した。これも表面にルチル粒子が接合することにより安定化剤の吸着を排除すると共に直接ルチル相の拡散に寄与するため、表面状態の重要性を示すことになる。

(2) MO_6 八面体型不純物の添加効果

アナターゼ→ルチル相転移現象に対する不純物効果は転移を促進する効果と抑制する効果が知られている。表10に Mackenzie (1975)⁹⁾の硫酸チタンの加水分解により作成したアナターゼに添加した場合の種々不純物の転移に対する影響を示している。この表から MoO_3 を除くと Ti よりも低原子価の金属酸化物であり、純粋なアナターゼと比較して Al_2O_3 を除けば転移を促進している。転移抑制剤としては陰イオン (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-}) と Ti^{4+} よりも高原子価の若干の金属酸化物が知られている^{7), 11), 12)}。

表11に6配位八面体構造を示す種々酸化物の転移に対する添加効果を示している。この結果、測定法にも若干問題があり、 MoO_3 のように低温で観測すれば抑制剤、高温では促進剤としての挙動を示している。図16にこれら酸化物添加に対する

表10 アナターゼ→ルチル転移の不純物効果
(Mackenzie(1975)⁹⁾)

不 純 物 (1 モル% 添加)	1000°C, 0.25 h	
	アナターゼ%	ルチル%
LiF	0	100
Li ₂ CO ₃	0	100
CuO	0	100
MnO ₂	4.6	95.4
CdO	8.5	91.5
Fe ₂ O ₃	9.2	90.8
CoO	9.8	90.2
ZnO	11.8	88.2
NaF	14.4	85.6
PbO	48.6	51.4
Bi ₂ O ₃	50.5	49.5
MoO ₃	69.4	30.6
Na ₂ CO ₃	74.6	25.4
Cr ₂ O ₃	90.9	9.1
NiO	91.7	8.1
Al ₂ O ₃	100	0
none	100	0

表11 アナターゼ→ルチル相転移の不純物効果

不純物 (添加)	700°C 30分(2時間)		800°C 30分	
	アナター ゼ(%)	ルチル(%)	アナター ゼ(%)	ルチル(%)
MoO ₃	80(41)	20(59)	0	100
WO ₃	40(40)	60(60)	40	60
Cr ₂ O ₃	40(21)	60(79)	4	96
Ta ₂ O ₅	16(10)	4(90)	2	98
Nb ₂ O ₅	14(11)	86(89)	6	94
V ₂ O ₅	0(0)	100(100)	0	100
none	7(0)	93(100)	0	100

表12 MO₆ 八面体型不純物の諸性質

不純物	イオン半径(A)	$Z/(r_c + r_a)^2$	電気陰性度
MoO ₃	0.60	1.58	1.30
WO ₃	0.58	1.61	1.40
Cr ₂ O ₃	0.62	0.75	1.56
Ta ₂ O ₅	0.64	1.26	1.33
Nb ₂ O ₅	0.64	1.26	1.23
V ₂ O ₅	0.54	1.45	1.45
TiO ₂	0.61	1.04	1.32

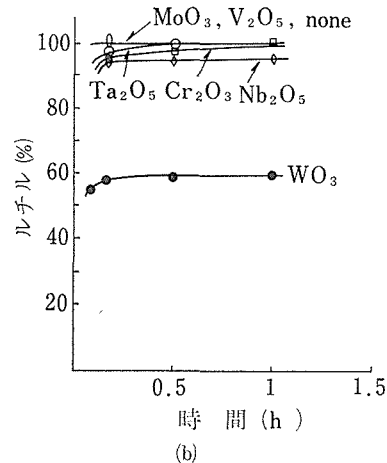
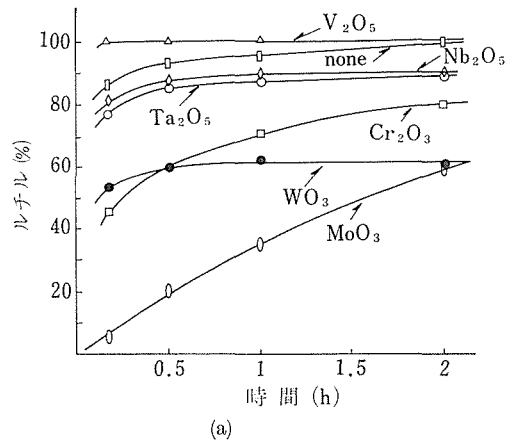
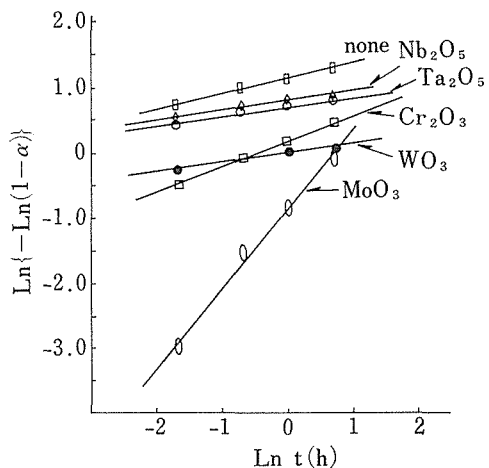


図16 6配位八面体型構造を示す種々酸化物を添加した場合のアナターゼ→ルチル転移量の比較; (a): 700°C, (b): 800°C

図17 図16(a)の $\text{Ln}\{-\text{Ln}(1-\alpha)\}$ 対 $\text{Ln } t$ の相関性

転移速度の測定結果を示している。MoO₃ は特異的であるが、800℃ の結果の図16(a) からみると、V₂O₅、MoO₃ は促進剤、WO₃、Nb₂O₅、Cr₂O₃、Ta₂O₅ は相対的に抑制剤としての作用効果を示している。特にWO₃ の抑制効果は顕著で900℃ でもほとんど変化しない。図16(a)の転移速度曲線の速度式を検討した結果も図17に示すように Avrami モデル式に良く適合することがわかる。これらの直線の勾配の相違は種々な n 値を示すことにな転移への影響の相違を意味する。

これらの 6 配位八面体構造の共通した金属酸化物の中で転移に与える影響の相違はどこにあるのだろうか、表12にこれら不純物陽イオンのイオン半径、イオン陽の強さ、不純物の電気陰性度の値をTiO₂と比較しているが、ほとんど変化がないのでこれらの因子で説明することはできない。転移の促進剤のV₂O₅、MoO₃と抑制剤のWO₃、Ta₂O₅、Nb₂O₅との相違は2.4章で詳細に考察しているように八面体の結合様式の大きな相違がある。結局、ルチルの晶相変化剤と同じ概念で説明できそうである。稜共有性の強い母晶のTiO₆八面体の結合様式と異なり、頂点共有性の強い八面体化学種(WO₃、Nb₂O₅、Ta₂O₅等)が表面に吸着されてTiO₆と錯体層を形成することが転移の抑制効果となっている。表面を安定化して核形成サイトを安定化している。Cr₂O₃が転移を抑制しているが、Al₂O₃と同様にコランダム構造で共通することは注目に値する。

5.2.5 結論及び今後に残された問題

(1) 結 論

(イ) チタン(iv)テトライソプロポキシドを純水で加水分解して調製したアナターゼ及び0.1% H₃PO₄水溶液で加水分解して得たアナターゼのルチルへの相転移を調べた結果、いずれも反応速度式はAvramiモデル式に最も良く適合する。純水なアナターゼの転移の活性化エネルギーは53.6kcal/mol、H₃PO₄で安定化したアナターゼのそれは35.2kcal/molであった。両活性化エネルギーは文献値と比較して小さいが、前者は脱水による結晶化と微粒子に基づく高い反応性と後者は表面安定化による核発性サイトの減少に起因しているものと推定される。

(ロ) 6配位八面体型構造を示す金属酸化物のアナ

ターゼ→ルチル転移に対する不純物効果はV₂O₅、MoO₃が促進効果、WO₃、Nb₂O₅、Ta₂O₅、Cr₂O₃は抑制効果を示し、これらの両効果の相違は化学種の八面体の結合様式の相違がアナターゼ表面で吸着様式の差、換言すれば安定化の差に基因するものと考察される。

(2) 今後に残された問題

転移の速度式だけから反応律速を決定し難いので核形成と新相の成長に関する要因を別個に検討する必要がある。少なくとも新相ドメインの成長はX線の及び電子顕微鏡観察等種々な方法があり確かな情報が得られるであろう。

不純物効果はアナターゼの表面での吸着機構と密接に関係しており、確かな表面情報を得ること

更に表面及び内部の格子欠陥、転位、固溶状態などの情報との関係を明らかにする必要がある。

参 考 文 献

- 1) A. W. Czanderna, C. N. R. Rao and J. M. Hong: J. M. Trans. Farad. Soc., **54** 1069 (1958)
- 2) W. F. Sullivan and S. S. Cole: J. Amer. Chem. Soc., **42** 127 (1959)
- 3) C. N. R. Rao: Can. J. Chem., **39** 498 (1961)
- 4) Yoganarasimhan, S. R. and C. N. R. Rao: Trans. Farad. Soc. **58** 1579 (1962)
- 5) R. D. Shannon and J. A. Pask: J. Amer. Ceram. Soc., **48** 391 (1965)
- 6) A. Suzuki and R. Tukuda: Bull. Chem. Soc. Japan, **42** 1853 (1969)
- 7) Y. Iida and S. Ozaki: J. Amer. Ceram. Soc. **44** 120 (1961)
- 8) E. F. Heald and C. W. Weiss: Am. Miner., **57** 10 (1972)
- 9) K. J. D. Mackenzie: Trans. J. Brit. Ceram. Soc., **74** 29 (1975)
- 10) M. J. D. Mackenzie: *ibid*, **74** 77 (1975)
- 11) 陶山容子・加藤昭夫: 窯協誌, **86** 119 (1978)
- 12) 菱田俊一, 高田雅介, 柳田博明: 窯協誌, **86** 631 (1978)
- 13) R. A. Spurr and H. Myers: Anal. Chem., **29** 760 (1957)
- 14) M. Avrami: J. Chem. Phys., **7** 1103 (1939); *ibid* **8** 212 (1940)

- 15) H. Knoll and U. Kuhnhold: Naturwissenschaf-
ften, **44** 394 (1957)
- 16) C. N. R. Rao, A. Turner and J. M. Honing:
J. Phys. Chem. Solids, **11** 173 (1959)

6. TiO₂ 物性に関する研究

6.1 アナターゼの分光学的性質

6.1.1 緒言

二酸化チタンの三つの多形のうちその物性が最もよく調べられているのはルチルである。ルチルの物性の中でも特に興味あるのは格子の振動モードと圧力相転移、誘電特性との関連である。ルチルは 26 kbar 以上で圧力相転移を示すことが高压ラマンスペクトルで観測されているが、この転移に際し、圧力に対してソフト化するラマン活性モードが重要な役割を果たしていることが指摘されている。またルチルは簡単な構造でかつ二原子からなる強誘電体でない酸化物のなかでは恐らく最も大きい誘電率をもち、その温度変化も通常の酸化物に比べ大きい。室温で軸方向の誘電率は 167 で、4℃では251となり約50%も増大する。この大きい誘電率・温度変化は赤外活性な A_{2u} モードに起因しているといわれ、これはチタン酸バリウムのようなペロブスカイト型構造の物質におけるソフトモードと強誘電性との関連に類似した議論がなされている。

一方他の多形であるアナターゼ、ブルーカイトに関する物性的研究は、測定に要する大きさをもった結晶の合成が困難であるという理由もあってほとんどなされていない。ここでは手始めにアナターゼのラマンスペクトル、その圧力・温度変化、高压X線回折等を測定することによって、アナターゼの結合力、圧力相転移、ポテンシャルの非調和性等に関する研究を行った。以下にその結果を述べる。

6.1.2 アナターゼのラマンスペクトル

(1) スペクトルの説明

アナターゼは図1に示されるように体心の正方晶で、チタンイオンは各々6個の酸素からなる歪んだ八面体の中心に位置している。チタンイオンが酸素八面体の中心にあるのは他の二酸化チタンにおいても同様である。アナターゼの空間群は D_{2h}¹² (I4₁/amd) で、その単位胞は6個の原子

(2×TiO₂) を含み、因子群解析の結果によれば六つのラマン活性なモード (A_{1g}+2B_{1g}+3E_g) と三つの赤外活性なモード (A_{1u}+2E_u) が存在する^{1,2)}。この六つのラマン活性なモードはそれぞれ次のような分極率テンソル³⁾をもつ。

$$\alpha(A_{1g}) = \begin{Bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{Bmatrix}$$

$$\alpha(B_{1g}) = \begin{Bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix}$$

$$\alpha(E_g) = \begin{Bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & d \\ d & d & 0 \end{Bmatrix}$$

したがって、今 c 軸方向を z 軸にとると A_{1g} モードは α_{zz}, α_{xx}+α_{yy}, B_{1g} モードは α_{xx}-α_{yy}, E_g モードは α_{yz}, α_{zx} の偏光条件のもとでラマンスペクトルを観測すればお互いに一義的に同定されるはずである。

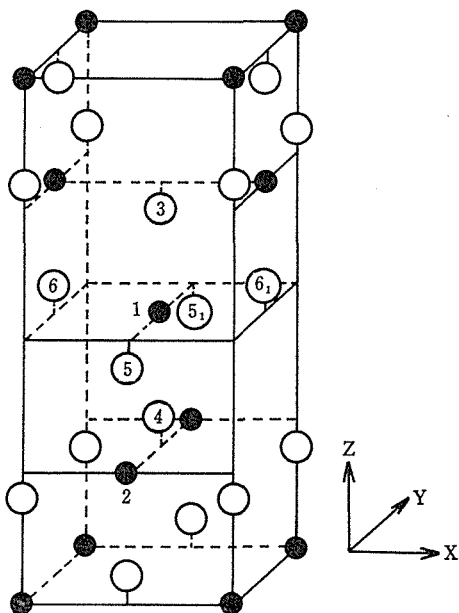


図1 アナターゼの結晶構造。黒丸はチタン、白丸は酸素を表わす。原子につけた番号は本文中で使用される。

そのような偏光ラマンスペクトルを図2, 3に示す。図2の α_{xz} スペクトル(a)において639, 197, 144 cm^{-1} にピークを示す三つのラマン線は前述したことにより E_g モードに同定される。図2, (b)の α_{xx} スペクトルでは一つの A_{1g} と二つの B_{1g} モードが観測されるはずであるが、この図では二つのラマン線516 cm^{-1} , 399 cm^{-1} しか観測されていない。同図で144 cm^{-1} のラマン線は上に述べた E_g モードで本来 α_{xx} スペクトルには現れないはずのものであるが、その線が非常に強いために現われているものであり、また他のいくつかの弱いラマン帯は結合バンドによるものである。ところで図3の点線で示されるスペクトルは、室温で516 cm^{-1} のラマン線の低温(73°K)におけるスペクトルであるが、そこに見られるように低温で二つのピークに分裂して観測されている。この二つのピークのうち α_{zz} スペクトルにおいてもピークを示せばそれが A_{1g} モードと一義的に同定されるのであるが、残念ながら同図の(c)に示されるようにその条件下でははっきりしたピークを示さない。したがって、 A_{1g} 及び B_{1g} モードの一つを実験的に同定することができない。399 cm^{-1} のラマン線は B_{1g} モードの一つに同定される。

(2) 考 察

ラマンや赤外スペクトルはその物質の結合状態を反映し、イオン間の結合力や結晶のイオン性等に関する情報を与える。酸化チタンのようなイオン結晶ではその格子力学的計算においては通常2種類の相互作用すなわち、隣接イオン間の短距離力と長距離力のクーロン相互作用を考慮してなされる。長距離力のイオン間のクーロン相互作用は赤外活性なモードにおいては本質的に重要で、モードを横光学(TO)モードと縦光学(LO)モードとに分裂させる。TO及びLOモードの振動数は通常赤外反射スペクトルの解析あるいは中性子非弾性散乱の実験により決定される。現在のところアナターゼの場合、そのいずれの測定もなされておらず、従って赤外活性なモードのTO, LOの振動数は知られていない。上に得られた六つのラマン線の振動数のみではイオン間クーロン相互作用をも考慮した格子力学的計算はできないので、ここでは短距離力のみを考慮した解析を試みる。

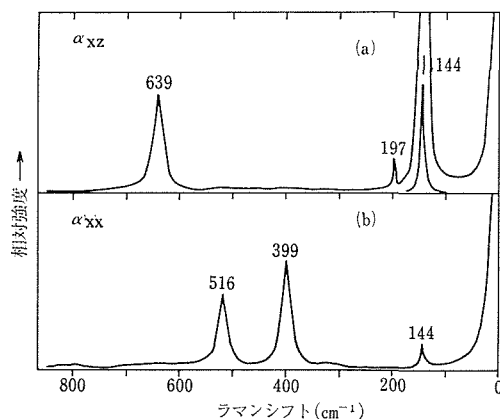


図2 アナターゼのラマンスペクトル。(a) α_{xz} スペクトルで、三つの E_g モードが639, 197, 144 cm^{-1} にみられる。(b) α_{xx} スペクトルで516 cm^{-1} のラマン線は A_{1g} モードと二つの B_{1g} モードのうちの一つのモードとからなるダブルレット(図3参照), 399 cm^{-1} は他の B_{1g} モードである。

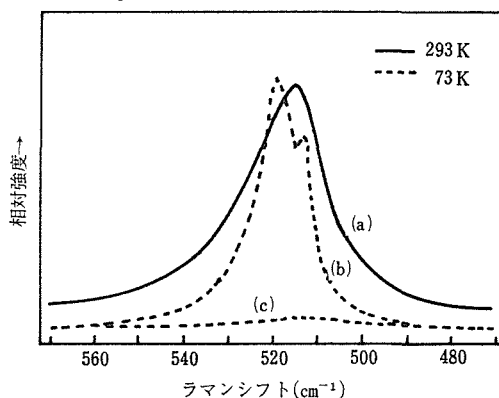


図3 $\sim 516\text{cm}^{-1}$ のダブルレットの詳細図。実線は室温(a), 点線は低温(73°K)でのスペクトル(b), ダブルレットは低温で分離して観測されている。(c)は α_{zz} スペクトルであるが A_{1g} モードに対応するラマン線はみられない。

短距離相互作用として原子価力場型のポテンシャルをとり、これに最近接酸素間に中心力相互作用を考慮し、調和近似で次のようなポテンシャルエネルギーを仮定する。

$$2V = \sum_i K_1 (\Delta l_i)^2 + \sum_i K_2 (\Delta r_i)^2 + \sum_i H_1 (\Delta \alpha_i)^2 + \sum_i H_2 (\Delta \beta_i)^2 + \sum_i H_3 (\Delta \gamma_i)^2 + \sum_i H_4 (\Delta \lambda_i)^2 + \sum_i f (\Delta q_i)^2$$

ここで、 K_1 , K_2 はTi—O間の伸縮に対する力の

定数で、それぞれ 図 1 を参照しながら例えば Ti(1)—O(6) 及び Ti(1)—O(3) 間に対応する。 H_1, H_2, H_3, H_4 は変角に対する力の定数で、それぞれ例えば O(3)—Ti(1)—O(6), O(4)—Ti(1)—O(6), O(6)—Ti(1)—O(5), 及び O(6)—Ti(1)—O(6₁) 間に対応する。また f は最近接酸素間例えば O(3)—O(6) 間相互作用の力の定数である。このポテンシャルと表 1 に与えられている直交対称座標を用い、GF-行列法⁴⁻⁶⁾ によってブリルアン帯の中心 ($k=0$) における振動の永年方程式を導いた。

振動数の計算の際、ラマン線が正しく同定されている必要があるが、前述したようにアナターゼの場合 A_{1g} モードの、したがって B_{1g} モードの同定が実験的にはっきり決定されていなかった。ここでは考えられる二つの場合の計算を行い振動数の計算値と実測値がより良く合う方に同定され、力の定数も決定された。最終的な振動数の計算結果と実測値が表 2 に、その時の力の定数が表 3 に与えられている。表 2 に見られるように振動数の計算値と実測値とは非常に良く一致している。同表で 513cm^{-1} のラマン線を A_{1g} モードに、したがって 519cm^{-1} を B_{1g} モードに同定したのは、この逆の場合よりも一致性が良かったからである。最初ポテンシャルでは七つの力の定数がとられたが結果として K_1 と K_2 は等しく (表 3 には K として記してある)、また f はゼロ としても十分よい結果を与えた。

アナターゼのようなイオン結晶に対して仮定されたポテンシャルが必ずしも適切なものではないにもかかわらず、振動数の計算値と実測値とは良い一致を示している。また表 2 には計算値として赤外活性なモードの振動数 (TO のみ) も与えられているが、もしこれらのモードの振動数が実測されれば計算値とはだいぶ異なる値が得られるであろう。なぜならば前述した赤外活性なモードにおいては長距離力のクーロン相互作用が本質的に重要な働きをし、それを無視することができないからである。

上述したように適切なモデル計算ではないけれども上に得られた力の定数はよくアナターゼの結合特性を反映している。例えば、Ti—O の伸縮に対する力の定数 K_1 と K_2 が等しいということ

表 1 アナターゼの直交対称座標

A_{1g}	$S_1 = [Z_3 - Z_4 + Z_5 - Z_6]/2$
B_{1g}	$S_1 = [Z_1 - Z_2 + Z_3 + Z_4 - Z_5 - Z_6]/\sqrt{6}$ $S_2 = [2Z_1 - 2Z_2 - Z_3 - Z_4 + Z_5 + Z_6]/2\sqrt{3}$
A_{2u}	$S_1 = [Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5 + Z_6]/\sqrt{6}$ $S_2 = [2Z_1 + 2Z_2 - Z_3 - Z_4 - Z_5 - Z_6]/2\sqrt{3}$
B_{2u}	$S_1 = [Z_3 - Z_4 - Z_5 + Z_6]/2$
E_g	$S_1 = [Z_3 - X_4 + X_5 - X_6]/2$ $S_2 = [X_1 - X_2 + X_3 + X_4 - X_5 - X_6]/\sqrt{6}$ $S_3 = [2X_1 - 2X_2 - X_3 - X_4 + X_5 + X_6]/2\sqrt{3}$ $S'_1 = [Y_3 - Y_4 + Y_5 - Y_6]/2$ $S'_2 = [Y_1 - Y_2 + Y_3 + Y_4 - Y_5 - Y_6]/\sqrt{6}$ $S'_3 = [2Y_1 - 2Y_2 - Y_3 - Y_4 + Y_5 + Y_6]/2\sqrt{3}$
E_u	$S_1 = [X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6]/\sqrt{6}$ $S_2 = [2X_1 + 2X_2 - X_3 - X_4 - X_5 - X_6]/2\sqrt{3}$ $S_3 = [X_3 - X_4 - X_5 + X_6]/2$ $S'_1 = [Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6]/\sqrt{6}$ $S'_2 = [2Y_1 + 2Y_2 - Y_3 - Y_4 - Y_5 - Y_6]/2\sqrt{3}$ $S'_3 = [Y_3 - Y_4 - Y_5 - Y_6]/2$

表 2 アナターゼのラマン線の振動数の実測値 (cm^{-1})、計算値 (cm^{-1}) 及びその同定

	実測値 ($\nu_{\text{obs}}, \text{cm}^{-1}$)	計算値 ($\nu_{\text{calc}}, \text{cm}^{-1}$)	同 定
ν_1	639	640	E_g
ν_2	519 ^a	519	B_{1g}
ν_3	513 ^a	507	A_{1g}
ν_4	399	400	B_{1g}
ν_5	197	197	E_g
ν_6	144	144	E_g
ν_7	—	654	$A_{2u}(TO)$
ν_8	—	643	$E_u(TO)$
ν_9	—	507	B_{2u}
ν_{10}	—	169	$E_u(TO)$

^a73Kでの値表 3 アナターゼの力の定数 ($\text{mdyne}\text{\AA}^{-1}$)。記号の意味は本文を参照。

K	H_1/lr	H_2/lr	H_3/l^2	H_4/r^2
1.41	0.151	0.083	0.014	0.109

は、距離 Ti(1)—O(3) ($1.964\text{\AA}$) と Ti(1)—O(6) ($1.937\text{\AA}$) がほぼ等しいことから自然であり、また H_1 の値が比較的大きいのは O(3)—O(6) 間の相互作用が大きいことを意味しており、これは

O(3)—O(6)間の距離 (2.43Å) が酸素イオン半径の2倍 (2.80Å) よりかなり小さいことを反映している。一方 H_3 の小さい値は最低振動数 (144cm⁻¹) の ν_6 モードに主として依存していることによるが、これは酸素間距離、例えばO(5)—O(6)が大きく、したがってそれらの間の相互作用が弱いということを反映している。

表3に与えられている五つの力の定数を用い、GF一行列法⁶⁾により計算した振動の光学的モードの形を図4に示す。この図で $\nu_1(E_g)$, $\nu_2(B_{1g})$, $\nu_3(A_{1g})$, $\nu_7(A_{2u})$, $\nu_8(E_u)$, $\nu_9(B_{2g})$ の六つはTi—O伸縮振動型モードで、 $\nu_4(B_{1g})$, $\nu_5(E_g)$, $\nu_6(E_g)$, $\nu_{10}(E_u)$ の四つはO—Ti—O変角振動型モードである。

6.1.3 ラマンスpekトルの圧力変化

一般に圧力相転移を示さない物質に圧力を加えた場合そのラマンスpekトルは次のような効果を受ける。すなわちラマン線の数やその相対強度は定性的には変化しないが、その振動数は圧力の増大と共に増大する。したがってspekトルの圧力変化を測定することにより、圧力転移やその機構に関する情報が得られ、またイオン間結合力や非調和性等に関する知見を得ることができる。

アナターゼは常温常圧で前節で示したようなラマンスpekトルを与えるが、ここではその圧力変化を室温で60kbarまで測定し、25.6kbar以上で圧力相転移を示すこと、また ν_5 (197cm⁻¹) モードは常圧で圧力に対してソフト化することなどが見いだされた⁷⁾ ので以下に実験方法等は省略し

て結果から述べることにする。

図5にアナターゼのラマンスpekトルの圧力変化を示す。この図の常圧におけるspekトルで、 ν は前節と同じ記号である。図に見られるように、25.6kbarのspekトルでいくつかの新しいラマン線が現われ、それらの相対強度は圧力と共に増大している。これら新しいラマン線の出現は圧力による相転移が生じたことを意味しているが、この転移の開始圧力はNicolとFong⁸⁾によりルチルで観測された圧力転移の開始圧力26kbarとほとんど等しい。ここで測定した圧力範囲 (~60kbar) ではこの新しい高圧相とアナターゼの相は共存し、転移は完全には行われなかった。また一定圧力下で転移が時間と共に進行するかどうかを見るために、両相のラマン線の相対強度の時間変化を測定したが、1週間程度の時間経過では変化は認められず、両相の存在比は変化しないことが分った。

図6にアナターゼのラマン線の振動数の圧力変化を示す。図にみられるように ν_1 , ν_4 , ν_6 のモードは圧力の増大と共にその振動数はほぼ直線的に増大している。その割合は図の勾配からそれぞれ0.40, 0.273, 0.312cm⁻¹/kbarと求められる。これらの通常の振舞いに比べ、 ν_5 モードは圧力の増大と共にわずかではあるがその振動数が減少するという特異な圧力依存性を示し、かつその変化も直線的ではない。更にこのモードで注目すべきことは図5にみられるように、その相対強度が圧力と共に著しく減少することであり、48kbar以

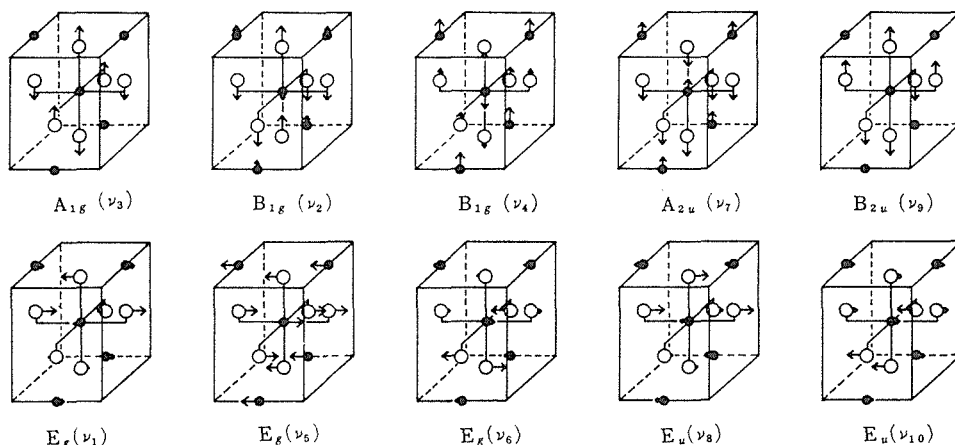


図4 アナターゼの光学的振動モードの各原子の振動変位。黒丸はチタン、白丸は酸素原子を表す。矢印の長さは振動変位の大きさに比例している。

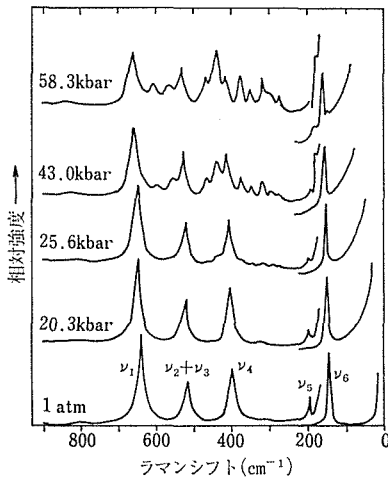


図5 アナターゼの高圧ラマンスペクトル。25.6 kbar 以上で TiO_2 の高圧相によるラマン線が現われている。

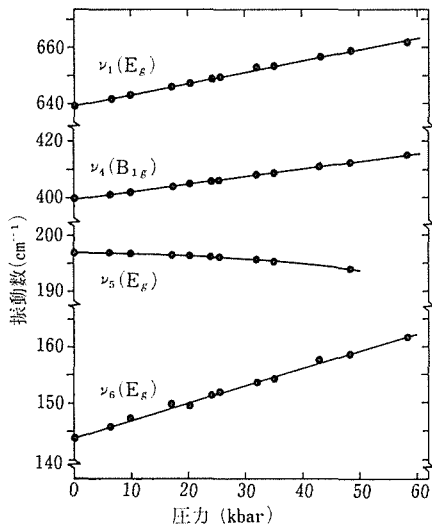


図6 アナターゼのラマン線の振動数の圧力依存性。

上では観測できないほど弱くなってしまふ。 ν_5 のこのような振舞い、すなわち圧力に対してソフト化すること、その相対強度が著しく減少しやがて消滅してしまうということとここで観測された圧力相転移とは密接な関連があるものと思われる。これは後で述べるようにルチルの圧力転移における B_{1g} モードと同じ役割を演じているものと思われる。

表4にアナターゼの43 kbar のラマンスペクトルで観測された高圧相によるラマン線の振動数を、同様にルチルの40 kbar での高圧相によるラ

表4 アナターゼ及びルチルの高圧ラマンスペクトルで観測された高圧相によるラマン線の振動数(cm^{-1})の比較。

振動数(cm^{-1}) (43kbar 下のアナ ターゼ)	振動数(cm^{-1}) ^a (40 kbar 下のル チル)
150 ^b	—
—	168
180	181
272	275
294	293
318	319
346	—
371	371
—	384
437	438
463	467
555	557
598	589
—	628
—	723
834	838

^a文献⁸⁾より引用。

^b58.3kbar での値。

マン線の振動数とを比較して示す。ただしアナターゼの場合、アナターゼの固有のスペクトルに高圧相のスペクトルが重なって観測されるので弱い線などはっきりしないラマン線は与えられていない。表にみられるように両者の振動数は全体的には良く対応している。ただアナターゼの場合に 346cm^{-1} に明瞭に観測されているラマン線がルチルの場合には観測されていないという点が異なっている。ルチルの場合にこのラマン線が観測されていないのはルチルの高圧ラマンスペクトルの測定には単結晶が用いられており、その際の結晶方位に原因しているものと思われる。この点を除いて両者の高圧ラマンスペクトルがよい対応を示すということは、両者の高圧相が同一であるということを示唆している。

Nicol と Fong⁸⁾ はルチルの高圧ラマンスペクトルで観測された高圧相は二酸化チタンの高圧相である TiO_2 II 型 ($\alpha\text{-PbO}_2$ 型構造, D_{3h}^+) であると述べている。これに関連して Nagel と O'Keeffe⁹⁾ は異議を唱えた、すなわち彼等はルチルと塩化カルシウム型構造 (D_{3h}^+) を比較し、ルチ

ルの B_{1g} モードの振動型のイオン変位がちょうどルチル型構造から塩化カルシウム型構造への移行に対応しているということから、ルチルの高圧ラマンスペクトルで観測された高圧相は塩化カルシウム型であろうと指摘した。なお塩化カルシウム型構造はルチル型構造をほんのわずかずらすことによって得られる。更に彼らはなぜこの塩化カルシウム型構造が現われたかということに対して、ルチルの高圧ラマンの実験においてある種の応力が存在したために生じたものであろうと述べている。

しかしながらこの点に関してはアナターゼの静水圧下で得られた高圧相のラマンスペクトルとルチルの対応するスペクトルとの類似性から、塩化カルシウム型構造の相が非静水圧のために生じたという考えは必ずしも妥当なものとは思われない。いずれにしてもアナターゼ、ルチルの高圧ラマンスペクトルで観測された高圧相が TiO_2 II 型なのか塩化カルシウム型なのかあるいは他の相なのかということは現時点ではまだ明かではない。この高圧相に関してよりたしかな情報を得るため、現在高圧下の X 線回折の実験を進めている。

6.1.4 ラマンスペクトルの温度変化

便宜上、実験結果を述べる前に格子振動の振動数、半値幅の温度変化に関してあらかじめ簡単に論述しておきたい。

一定圧力下で温度を変えたときに、振動の振動数は二つの原因により変化を受ける。一つは熱膨張による純体積効果で、他の一つはポテンシャルの非調和性による純温度効果である。もっとも熱膨張自体非調和性により生ずるのであるが、ここでは準調和近似で考える。後者は self-energy shift として知られている。振動数 ν を体積 V 、温度 T の関数と考えると、定圧下での温度変化は

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial \ln V} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial T} \right)_V \\ &= -\frac{\beta}{\kappa} \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial T} \right)_V \quad \cdots (1) \end{aligned}$$

と表わされる¹⁰⁾。ここで $\beta \equiv (\partial \ln V / \partial T)_P$ は体積熱膨張係数、 $\kappa \equiv -(\partial \ln V / \partial P)_T$ は等温体積圧縮率である。

上式の右辺第一項は定温下における体積変化に対する振動数変化、すなわち純体積効果であり、第二項は定積下における温度変化に対する振動数変化、すなわち純温度効果である。したがって測定可能な振動数の定圧下における温度変化、定温下における圧力変化及び体積膨張係数、等温圧縮率の値から純温度効果の寄与分を求めることができる。

上に述べたような振動数の温度変化に対する現象論的取扱いに対し、Maradudin と Fein¹¹⁾ 及び Cowley¹²⁾ はポテンシャルの非調和性の格子振動(フォノン)に対する効果を量子力学的に考察した。Cowley によれば、波数ベクトル q 、分枝 j のフォノンの振動数 $\nu(qj)$ は

$$\nu(qj)^2 = \nu_0(qj)^2 + 2\nu_0(qj) \cdot D(qjj', \Omega) \quad \cdots (2)$$

で与えられる。ここで $\nu_0(qj)$ は調和振動の振動数、 $D(qjj', \Omega)$ は self-energy への非調和性による寄与である。振動数 Ω は測定手段に依存する。self-energy D (簡単のため添字を省略する) は複素量で次のように表わされる。

$$D = \Delta - i\Gamma \quad \cdots (3)$$

ここで実数部 Δ は非調和性振動数変化、虚数部 Γ はフォノンの寿命の逆数、すなわちダンピング定数でここではラマン線の半値幅に相当する。

D の実数部は更に次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \Delta(qj, \Omega) &= \Delta^E(qj) + \Delta^A(qj, \Omega) \\ &= \Delta^E + \Delta_3 + \Delta_4 \quad \cdots (4) \end{aligned}$$

ここで Δ^E は熱膨張による振動数変化であり、 Δ_3 、 Δ_4 はそれぞれ 3 次、4 次の非調和項による振動数変化である。 $\Delta^A = \Delta_3 + \Delta_4$ は振動数の定圧下における温度変化に対する純温度効果である。 Δ_3 は振動の振動数領域では負で、 Δ_4 は正か負であることが知られている。したがってある場合には非調和性に関してその起因を判別することができる。

ところで Δ を測定されうる量と関係づける必要があるが、前述したように振動数 ν は圧力 P と温度 T の関数であるから (1) を書き直すと

$$(\Delta \nu_T)_P = -(\Delta \nu_P)_T + (\Delta \nu_T)_V \quad \cdots (5)$$

と表わされ、ここで $(\Delta \nu_T)_P$ は定圧下において温度 0°K から $T^\circ\text{K}$ まで変えたときの振動数 ν の変化であり、 $-(\Delta \nu_P)_T$ は一定温度において圧力を 0 から P bar まで変えたときの振動数 ν の変

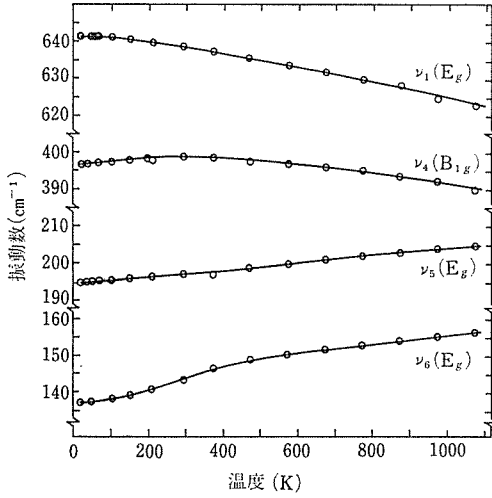


図7 アナターゼのラマン線の振動数の温度依存性.

化で、ここに圧力 P とは温度 T 、圧力 1 bar のときの体積を 0°K 、1 bar のときの体積にまで減少させるに要する圧力である。また $(\Delta\nu_T)_V$ は定積下において温度を 0 から $T^\circ\text{K}$ まで上昇させたときの振動数 ν の変化である。 $(\Delta\nu_T)_P$ は振動数の温度変化の測定から直接求められ、 $(\Delta\nu_P)_T$ は振動数の圧力変化の測定と等温圧縮率 κ 、体積熱膨張係数 β の値から次の式により計算される。

$$(\Delta\nu_P)_T = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial\nu}{\partial P} \right)_T \cdot \int_0^T \beta dT \quad \dots(6)$$

したがって $(\Delta\nu_T)_V$ は(5)式より求められる。

Lowndes¹³⁾によれば $(\Delta\nu_P)_T$ と $(\Delta\nu_T)_V$ は先に与えられた Δ^E 、 Δ^A とはそれぞれ次のように関係づけられる。

$$\Delta^E = -(\Delta\nu_P)_T \quad \dots(7)$$

$$(\Delta\nu_T)_V = \Delta^A \simeq \Delta_T^A - \Delta_0^A \quad \dots(8)$$

表5 アナターゼのラマン線の振動数 (cm^{-1})、その圧力及び温度微係数、モードグリュナイ

ゼンパラメーター (γ)。室温における等圧温度微係数は体積及び温度効果による寄与とに分離して与えられている。

	ν cm^{-1}	$\left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial P} \right)_T$ ($10^{-3}/\text{kbar}$)	γ	$\left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial T} \right)_P$ ($10^{-5}/\text{K}$)	$-\frac{\beta}{\kappa} \left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial P} \right)_T$ ($10^{-5}/\text{K}$)	$+\left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial T} \right)_V$ ($10^{-5}/\text{K}$)
$\nu_1(E_g)$	639	0.62	1.03	-2.68	-1.53	-1.15
$\nu_4(B_{1g})$	399	0.68	1.12	-0.25	-1.66	1.41
$\nu_5(E_g)$	197	0.12 ^a	-0.20	4.78	0.30	4.48
$\nu_6(E_g)$	144	2.17	3.56	21.96	-5.27	27.23

^a 図6において1 barにおける接線として求められた。

(8)式で Δ_0^A は零点振動に関係したエネルギーに対する非調和性の寄与で、 Δ_T^A は高次の非調和性 $\Delta_3 + \Delta_4$ の温度に依存する部分の寄与である。 Δ_T^A は高温近似 ($T > \theta_D$, θ_D はデバイ温度) において $(\Delta\nu_T)_V$ が温度に対して直線的に変化することから外挿によって求めることができる。

最後に(3)式の虚数部、すなわちダンピング定数あるいは半値幅 Γ は結果を実際的な形で書けば次のようになる。

$$\Gamma_{qj} = \{ A_{qj}(n_1 + n_2 + 1) \delta(\nu_{qj} - \nu_{q_1j_1} - \nu_{q_2j_2}) + B_{qj}(n_1 - n_2) \delta(\nu_{qj} - \nu_{q_1j_1} + \nu_{q_2j_2}) \} \delta(q_1 + q_2 + q_3) \quad \dots(9)$$

パラメーター A 、 B を理論的に計算するにはフォノンの分散関係の知識を必要とし、かつそれは非常に複雑であるため通常実験的に決められる。 $n_i = [\exp(h\nu_i/kT) - 1]^{-1}$ はフォノンの占有数である。上式右辺第一項は観測しているフォノンがより小さい二つのフォノンを生じて自らは消滅するという過程を表わし、第二項は熱的に励起されているフォノンが観測されるフォノンによって散乱される過程を表わしている。両過程においてエネルギーと運動量が保存されなければならないということも上式は示している。

(1) 振動数

通常イオン結晶の格子振動においてその振動数の温度変化は次のようになる。室温を基準にとれば、昇温していくにつれ低エネルギー側に変化し、一方温度を下げていくと高エネルギー側に移動し、絶対零度に近づくにつれ一定値に近づくとするものである。このような観点から見ると図7に示されるアナターゼのラマン線の振動数は多様

な温度変化を示している。すなわち ν_1 モードは 100°K 以下では振動数はほとんど一定で、それより温度が高くなるにつれ減少するという通常の振舞いを示し、 ν_4 モードは低温では最初温度と共にその振動数は増大し、 250°K 近傍で極大を示し、以後温度の上昇と共に減少するという特異な温度変化を示している。一方、 ν_5 、 ν_6 モードは温度の上昇と共にその振動数は増大するという通常とは逆の温度依存性を示している。 ν_5 モードはすでに述べたようにその圧力依存性においても通常と異なる振舞いをしている。しかしながらいずれの場合も 400°K 以上では振動数は温度と共に一様に変化している。

このように多様な温度依存性を示すアナターゼのラマン線に対し、なぜそのような振舞いを示すのかを明らかにするために上述した考察を以下に具体的に適用してみる。まず(1)式の左辺は図7の振動数の温度変化から求められ、右辺第一項は振動数の圧力変化、体積熱膨張係数 β 、体積圧縮率 κ の値を用いて計算され、したがって第二項も求められる。その結果が表5に与えられている。計算の際室温における膨張係数として $\beta = 14.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ の値が引用された¹⁴⁾。圧縮率の値は高压X線回折の測定より $\kappa = 6.09 \times 10^{-4} \text{ kbar}^{-1}$ と求められた¹⁵⁾。なおこの実験の詳細は後で別の機会に報告する予定である。表5には振動数の圧力係数 $(\partial \ln \nu / \partial P)_T$ 及びモードグリュナイゼンパラメーター $\gamma = -(\partial \ln \nu / \partial \ln V)_T = 1 / \kappa (\partial \ln \nu / \partial P)_T$ も与えられている。表5から次のことが分る。振動数の一定圧力(常圧)下の温度変化に対する寄与において、 ν_1 モードでは体積効果(熱膨張)と温度効果(非調和性)はほぼ同程度で、 ν_4 モードでは符号が反対であるがその大きさはやはりほぼ同じである。このため ν_4 モードでは見掛け上室温付近で温度変化が小さくなっている。一方、 ν_5 、 ν_6 モードでは温度効果の寄与の方が圧倒的に大きく、特異な温度変化を示す原因となっている。

次に(5)式の諸量を求める。同式において左辺は図7に示されている振動数の温度変化から直接求めることができ、右辺第一項は(6)により計算できる。すなわち、(6)式において圧縮率はすでに求められており、 $(\partial \nu / \partial P)$ は図6に与えられる振動数の圧力変化から得られる。圧縮率、振動数の圧力

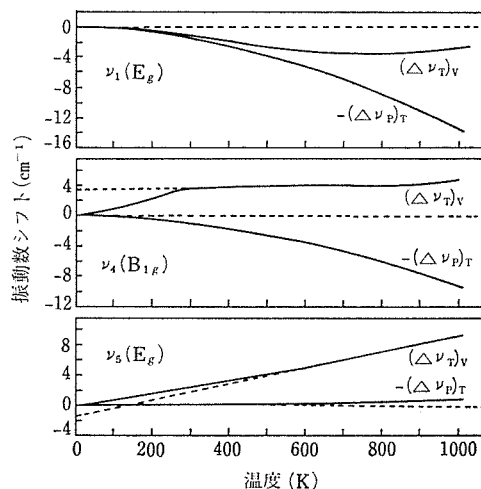


図8 ν_1 、 ν_4 、 ν_5 ラマン線の振動数の温度変化に対する純体積効果の寄与 $-(\Delta \nu_P)_T$ および純温度効果の寄与 $(\Delta \nu_T)_V$ の温度依存性。

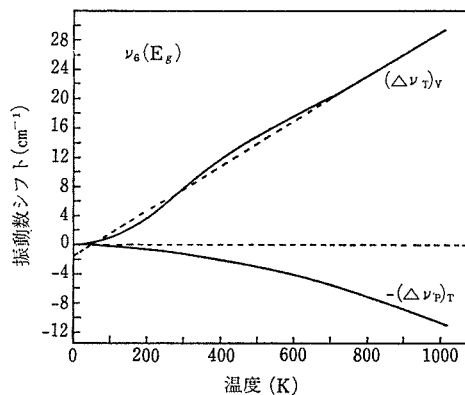


図9 ν_6 ラマン線に対する図8と同様の温度依存性
勾配は全温度に対して室温の値が用いられた。また体積膨張係数 β は室温以上では Rao ら¹⁴⁾ によりX線的に求められているが、それ以下では得られていない。そこでここでは次の関係式 $\beta = \kappa \rho C \gamma$ が成りたつものとして比熱 C より β を求めた。アナターゼの低温の比熱は Shomate¹⁶⁾ の実測値を用いた。かくして求められた結果が図8、9に与えられている。

上図に見られるように純体積効果すなわち熱膨張による効果 $-(\Delta \nu_P)_T$ は ν_1 、 ν_4 、 ν_6 モードの場合はいずれも負で、 ν_5 モードの場合のみ正である。 ν_5 モードが正であるのはそのモードグリュナイゼンパラメーターが負であることによって。純温度効果、すなわち非調和性による寄与 $(\Delta \nu_T)_V$ は ν_1 モードの場合が負で、他はいずれ

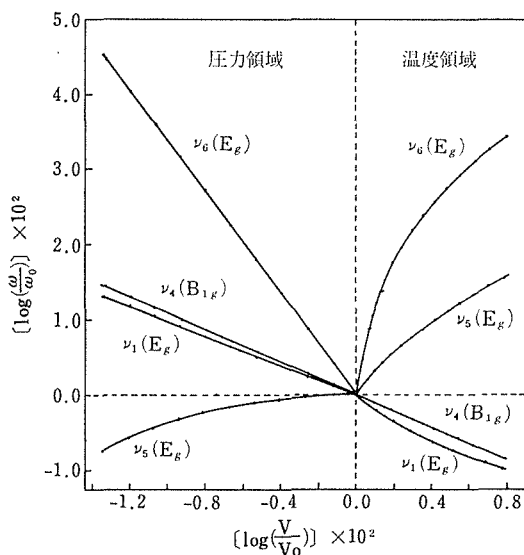


図10 アナターゼのラマン線の体積変化に対する振動数変化。点線の左の部分は圧力変化，右側は温度変化による部分である。

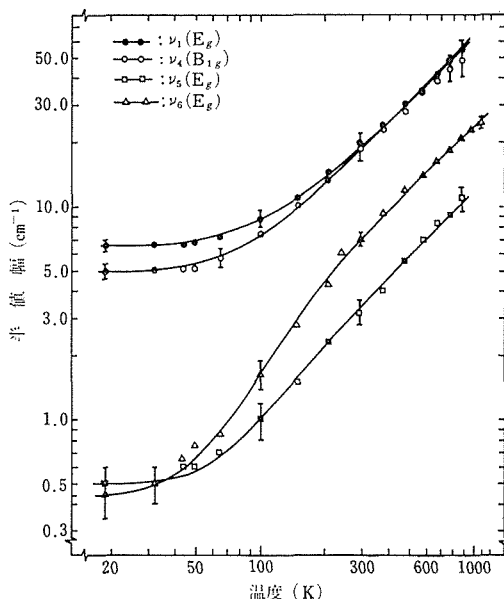


図11 アナターゼのラマン線の半値幅の温度依存性。実線は本文に説明されているように計算曲線である。

も正である。この量が正であるということは、上述したごとくその起因が4次の非調和項によるものであることを示している。特に ν_6 モードの場合は温度と共に著しく増大し、3次に比べ4次の項が圧倒的に優勢であることを示しており、例えば 1000°K において $(\Delta\nu_T)_V$ の占める割合は全振

動エネルギーの約19%に達する。アナターゼのラマン線の圧力・温度依存性において多様で特異な振舞いを示す原因が4次の非調和項にあるということを示唆している。図8、9の $(\Delta\nu_T)_V$ の高温側の直線部分からの外挿によって $-\Delta_0^4$ (零点振動のエネルギーに対する非調和性の寄与) を求めると ν_4 , ν_5 , ν_6 モードに対してそれぞれ、 3.4 cm^{-1} , -1.5 cm^{-1} , -1.5 cm^{-1} という値が得られる。これらの値はいずれも全振動エネルギーの1%以下である。

図10は各モードの体積変化に対する振動数変化を図示したもので、体積、振動数の基準として常温常圧の値をとってある。図の左半分は圧縮による振動数変化、すなわち圧力領域で、右半分は温度変化による振動数変化、すなわち温度領域である。圧力領域では ν_1 , ν_4 , ν_6 モードは直線的であるが、 ν_5 モードははずれている。一方温度領域では ν_4 モードがほぼ直線的に変化しているものの、他の ν_1 , ν_5 , ν_6 モードはいずれも直線性からはずれている。また準調和近似では各モードに対し体積-振動数の関係は圧力、温度領域を通じて直線関係を示すはずである。ところが図に見られるように ν_4 モードがほぼ直線関係を示すものの、 ν_1 モードはややはずれ、他の ν_5 , ν_6 モードは大きくはずれてしまう。特に注目すべきなのは ν_6 モードの場合で、圧力領域と温度領域での変化方向が全く逆になっている。これはモードの振動数がある圧力依存性が通常であるのに対し、温度依存性が通常とは逆の振舞いを示していることに起因しており、更にこれは図9に見られるように、このモードでは4次の非調和項が著しく大きな寄与をしているということに起因している。

(2) 半値幅

図11は振動数の場合と同じラマン線の半値幅の温度依存性を示している。なお、実線は後に示されるように計算曲線である。図に見られるように、いずれの半値幅も低温では一定の値に近づき高温側では温度と共にほぼ直線的に増大していくという全く一般的な温度変化を示している。半値幅が絶対零度でも有限の値をもつのは零点振動の存在によると考えられている。

このような半値幅の温度依存性を先に示した式で検討するためには、前述したように振動の分散

関係の知識を必要とし、かつ非常に複雑な計算をしなければならない。しかしアナターゼの場合分散関係も知られていないので、ここでは次のようなフォノンの消滅及び散乱の過程に関する仮定に基づいて説明を試みた。

1) 観測しているフォノンはその半分の互いに等しいエネルギーをもつ2個のフォノンを生じ、自らは消滅する(消滅過程)。

2) フォノンの散乱過程ではエネルギー保存則を満足しかつ散乱される熱的フォノンのエネルギー及び(9)式のパラメーター A, B は実測値に合うように決められる。

第1の消滅過程に関する仮定はしばしばなされる¹⁷⁾。第2の仮定もアナターゼのように多くのフォノンの分散曲線が存在する場合には、熱的フォノンのエネルギーはほとんど連続的であるので不適切なものではないと思われる。

以上の仮定のもとに実測された半値幅に合うように(9)式のパラメーター A, B を決めた。A の値は各モードの低温における半値幅の有限値により決定された。

結果はそれぞれのモードに対して次式のように与えられた。

$$\Gamma(\nu_1) = 6.6 \left[2n \left(\frac{\nu_1}{2} \right) + 1 \right] + 4.3 \left[n \left(\frac{\nu_1}{8} \right) - n \left(\frac{9}{8} \nu_1 \right) \right] \text{cm}^{-1} \quad \dots(10)$$

$$\Gamma(\nu_4) = 5.0 \left[2n \left(\frac{\nu_4}{2} \right) + 1 \right] + 3.8 \left[n \left(\frac{\nu_4}{5} \right) - n \left(\frac{6}{5} \nu_4 \right) \right] \text{cm}^{-1} \quad \dots(11)$$

$$\Gamma(\nu_5) = 0.5 \left[2n \left(\frac{\nu_5}{2} \right) + 1 \right] + 3.0 [n(\nu_5) - n(2\nu_5)] \text{cm}^{-1} \quad \dots(12)$$

$$\Gamma(\nu_6) = 0.44 \left[2n \left(\frac{\nu_6}{2} \right) + 1 \right] + 4.0 [n(\nu_6) - (2\nu_6) + 10[n(2\nu_6) - n(3\nu_6)]] \text{cm}^{-1} \quad \dots(13)$$

これを図示すると図12~15のようになる。いずれの場合も実測値と計算値はよい一致を示している。

ν_1 モードの場合、図12に見られるように低温($\sim 200^\circ\text{K}$ 以下)では半値幅に対して消滅過程による寄与がほとんど大部分で、約 400°K になると

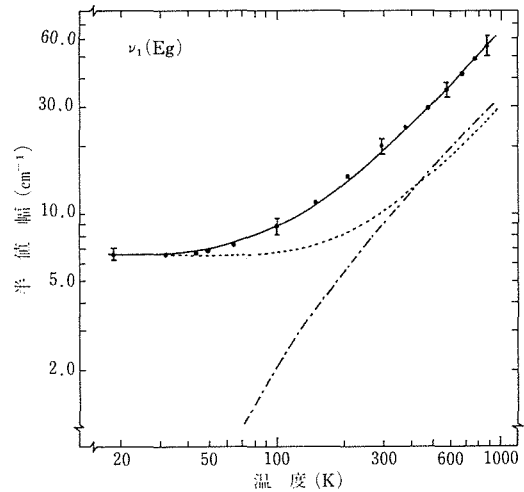


図12 ν_1 モードの半値幅の温度依存性。……：本文の(10)式の右辺第一項，—・—・—：同上第二項，——：同上第一項と第二項の和。

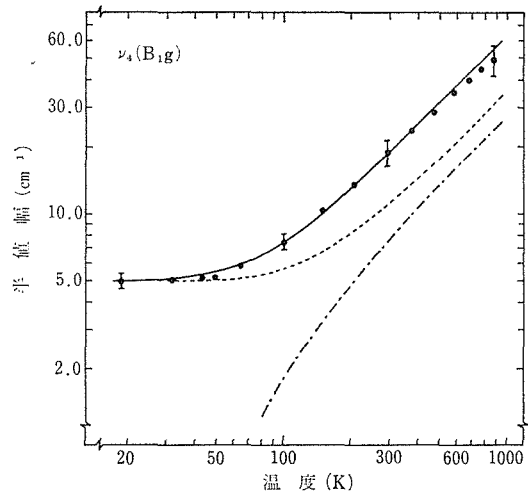


図13 ν_4 モードの半値幅の温度依存性。……：本文(11)式の右辺第一項，—・—・—：同上第二項，——：同上第一項と第二項の和。

それと散乱過程による寄与とがほぼ等しくなり、それ以上の温度では散乱による寄与の方がやや優勢となる。高温で両過程の寄与は温度と共にどちらも直線的に増大する。 ν_4 、 ν_5 モードの場合は全温度領域にわたって消滅過程による寄与が散乱過程による寄与に優るが、全体の傾向は ν_1 モードと同様である。以上の三つのモードの場合はいずれも消滅・散乱過程とも一つずつ考慮することによりよく説明されたが、 ν_6 モードの場合(図15)

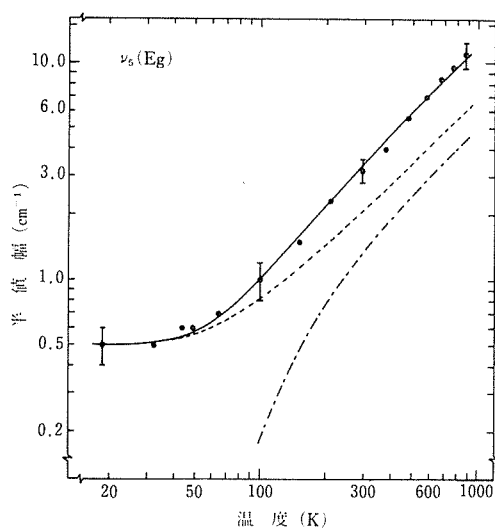


図14 ν_5 モードの半値幅の温度依存性。……：本文(2)式の右边第一項，— · — · —：同上右边第二項，—：同上第一項と第二項の和。

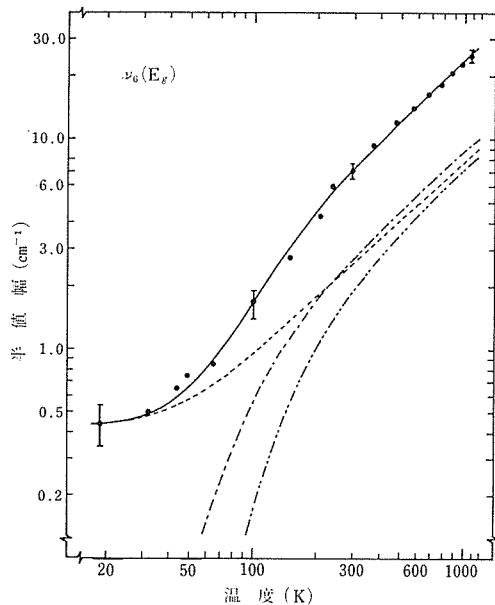


図15 ν_6 モードの半値幅の温度依存性。……：本文(3)式の右边第一項，— · — · —：同上第二項，— · — · — · —：同上第三項，——：同上第一項、第二項、第三項の和。

は、それでは不十分で更にもう一つの散乱過程による寄与を考慮することにより、測定された全温度領域の変化を説明することができた。

以上のように、アナターゼのラマン線の半値幅の温度依存性は消滅及び散乱両過程を考慮する三音子過程モデルによってよく説明されることが分

った。

6.1.5 結論と今後に残された問題点

(1) 結 論

以上6.1章で述べたことをまとめると次のとおりである。

- (i) アナターゼのラマンスペクトルを測定し、予想される六つのモードをすべて分離して観測し同定した。簡単な力の定数モデルで格子振動の計算を行い、振動数の計算値と実測値との良い一致が得られ、結合力に関する知見が得られた。
- (ii) アナターゼの高圧ラマンスペクトルを ~ 60 kbar まで測定し、25.6 kbar で圧力相転移を示すことを見出した。 ν_5 モード(常圧で 197cm^{-1})は圧力に対してソフト化し、その相対強度も圧力と共に著しく減少し、やがて消滅するという特異な振舞いを示し、このモードが圧力相転移において重要な役割をはたしていることが示唆された。
- (iii) 高圧X線回折の測定によりアナターゼの圧縮率を求め、それと高圧ラマンスペクトルのデータとからモードグリュナイゼンパラメーター(γ)を求めた。
- (iv) $20^\circ \sim 1100^\circ\text{K}$ の温度範囲でスペクトルを測定し、ラマン線の振動数、半値幅の温度依存性が求められた。その結果、振動数は多様な温度変化を示し、また ν_5 モードは圧力のみならず温度に対しても特異な振舞いを示すことが見いだされた。
- (v) ラマン線の振動数の圧力・温度依存性及び圧縮率、熱膨張係数のデータから、振動数の温度変化に対する体積効果(熱膨張)と温度効果(非調和性)による寄与がそれぞれ求められた。特筆すべきは最低波数の ν_6 モードの場合で、非調和性による寄与が温度と共に著しく増大し、かつそれが4次の項によることが示された。
- (vi) 半値幅の温度依存性は消滅・散乱両過程を考慮する三音子モデルでよく説明されることが示された。

(2) 今後に残された問題点

- (i) 二酸化チタンの高圧ラマンスペクトルで観測された高圧相の同定および圧力転移機構の解明、
- (ii) ラマンスペクトルと相補的關係にある赤外スペクトル、特に反射スペクトルの測定、赤外活性モードも含めた格子力学的解析、誘電特性との関

係

(イ) 多形間、特にブルーカイトのスペクトルとの比較検討

等があり、これらは今後ぜひともやらなければならない重要な課題である。

参 考 文 献

- 1) I. R. Beattie and T. R. Gilson: Proc. Soc. **A307**, 407 (1968).
- 2) T. Ohsaka, F. Izumi and Y. Fujiki: J. Raman Spectrosc. **7**, 321 (1978).
- 3) R. Loudon: Adv. Phys. **13**, 423 (1964).
- 4) T. Shimanouchi, M. Tsuboi and T. Miyazawa: J. Chem. Phys. **35**, 1597 (1961).
- 5) L. Piseri and G. Zerbi: J. Mol. Spectrosc. **26**, 254 (1968).
- 6) I. Nakagawa: Coordin. Chem. Rev. **4**, 423 (1969).
- 7) T. Ohsaka, S. Yamaoka and O. Shimomura: Solid State Communi.: **30**, 345 (1979).
- 8) M. Nicol and M. Y. Fong: J. Chem. Phys. **54**, 3167 (1971).
- 9) L. Nagel and M. O'Keeffe: Mat. Res. Bull. **6**, 1317 (1971).
- 10) 例えば, G. A. Samara and P. S. Peercy: Phys. Rev. **B7**, 1131 (1973).
- 11) A. A. Maradudin and A. E. Fein: Phys. Rev. **128**, 2589 (1962).
- 12) R. A. Cowley: Phil. Mag. **11**, 673 (1965).
- 13) R. P. Lowndes: J. Phys. **C 4**, 3083 (1971).
- 14) K. V. K. Rao, S. V. N. Naidu and L. Iyenger: J. Amer. Ceram. Soc. **53**, 124 (1970).
- 15) 山岡信夫・大坂俊明・下村理: 未発表データ.
- 16) C. H. Shomate: J. Amer. Ceram. Soc. **69**, 218 (1947).
- 17) 例えば, T. Sakurai and T. Sato: Phys. Rev. **B4**, 583 (1971).

6.2 ルチルの高温熱容量の解析

6.2.1 緒 言

固体の調和格子熱容量 C_h は、格子振動の音響モードの分枝に関する熱容量を Debye 関数 $D(\theta_D/T)$ (θ_D : Debye 温度) で、また、幅の狭い光学モードの分枝に関しては Einstein 関数 $E(\theta_E/$

Einstein 温度) で近似することが出来る²⁾。化学量論的ルチルの単位格子は6個の原子を含み、この結晶の振動モードは3個の音響的分枝と15個の光学的分枝からなっている。Pandey³⁾は波数ベクトルにおける光学的分枝の振動数 w_j から $\theta_{E,j} = \hbar w_j / kT$ ($\hbar$: Planck 定数, k : Boltzmann 定数) を求め、次の14式を用いて、40 K—300 K でのルチルの C_h を計算した。

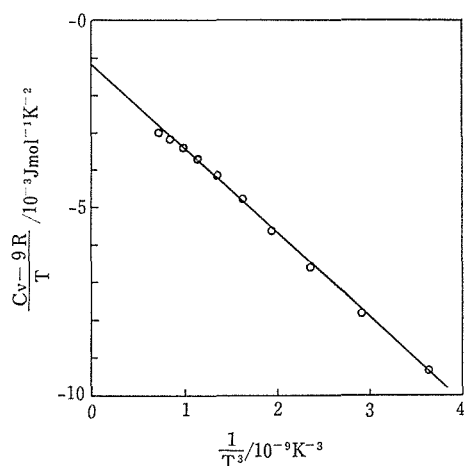
$$C_h = \frac{R}{2} \{ 3D(\theta_D/T) + \sum_{j=1}^{15} E(\theta_{E,j}/T) \} \quad \cdots(14)$$

彼の計算値は室温近傍では -2% 程度の範囲で実測値と一致している。Sandin and Keesom⁴⁾は 0—20 K において、このような低温では最低の振動数をもった光学的分枝のみが励起されると考え、Debye 項と一つの Einstein 項から C_h を計算し、実測値と良く一致することを示した。その後、Traylor ら⁵⁾は中性子散乱実験からルチルの振動数分布 $g(\omega)$ を求め調和格子熱容量の式から、0—300 K での C_h を計算した。彼らの結果は特に 20 K 以下で実測値との差が大きく、また、20 K—300 K でも 4—6 % ほど実測値より大きい値を示した。以上の解析では、ルチルの C_h を計算する際、調和格子熱容量のみが考慮されてきている。ルチルは絶縁体に近く、また、かなりの高融点物質であるため 1100 K 以下の温度では電子伝導や空孔の生成に起因する熱容量は無視できるであろう。しかし、格子振動の光学的模式に関する研究⁵⁾⁶⁾⁷⁾からは、かなり大きな非調和項の存在が予想される。1975 年に、Knapp ら⁸⁾は非調和項を考慮して、化学式中の原子数が 3 の場合に、(2)及び(3)式が成立することを示した。

$$\frac{C_v - 9R}{T} = -\frac{9R}{20} \cdot \frac{\theta^2}{T^3} + A \quad \cdots(15)$$

$$A = -k \sum_{i=1}^{9N} \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial T} \right)_V \cdot \frac{1}{\omega_i} \quad \cdots(16)$$

ここで、 C_v は定積熱容量、 θ_∞ は調和項を Debye 関数で表わした時は Debye 温度に相当する。また、 A は非調和振動に関係する項で、 ω_i は温度に依存するフォノン振動数(擬基準モード振動数)である。ここでは(15)式を用いて、我々の測定したルチルの高温熱容量のデータの解析を行った。

図16 $(C_V - 9R)/T$ 対 T^{-3}

直線の傾きから $\theta_\infty = 783$ K が得られる。切片から非調和項の温度係数として $A = -1.2 \times 10^{-3} \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-2}$ が得られる。

6.2.2 膨張項の補正

定圧熱容量 C_P と定積熱容量 C_V の間には、(17)式が成り立つ。

$$C_P - C_V = (\beta^2 V / k) T \quad \dots (17)$$

ここで β は体膨張係数、 V はモル体積、 V は断熱圧縮率である。ルチルの場合、 β は高温まで実測されており⁹⁾、 V も高温まで求めることができる。しかし、 k については、今までのところ、550 K 以下でしか求められていない¹⁰⁾。そのような場合、膨張項の補正にはしばしば Nernst-Lindemann の関係 (18 式)、又は Grüneisen の式 (19 式) が用いられる。

$$(\beta^2 V / k) T \doteq a C_P^2 T \quad (18)$$

$$\doteq \gamma \beta C_P T \quad (19)$$

ここに a 、 γ は定数で、 γ は Grüneisen 定数と呼ばれる。多くの物質に関しては、 a 及び γ は、温度に依存しない定数として扱われるが、ルチルの場合 400 K 以下で著しい温度依存性をもっている¹⁰⁾。本論文では 550 K での $\beta (=25.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1})$ ⁹⁾、 $V (=18.93 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$ ¹⁰⁾、 $k (=4.96 \times 10^{-13} \text{cm}^2 \cdot \text{dyn}^{-1})$ ¹⁰⁾、及び我々の求めた $C_P (=68.51 \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1})$ を利用して、 $a = 5.41 \times 10^{-7} \text{J}^{-1} \text{mol}$ 、 $\gamma = 1.43$ を求めた。一方、Kirby¹⁰⁾ によれば、550 K 以上での温度依存性は 3% 以下であり、更に、膨張項の大きさは C_P に対して最大 5% 程度 (1100 K 以下において) である。以上のことから、

表 6

T/K	C_V	C_h^c	C_h^{op}	C_h
400	61.48	10.39	51.67	62.06
450	63.77	10.79	53.72	64.51
500	65.61	11.08	53.25	66.33
550	67.11	11.31	56.42	67.73
600	68.12	11.48	57.32	68.80
650	68.79	11.63	58.03	69.66
700	69.38	11.73	58.61	70.34
750	69.89	11.83	59.09	70.92
800	70.34	11.91	59.47	71.38
850	70.78	11.97	59.79	71.76
900	71.11	12.02	60.06	72.08
950	71.31	12.06	60.30	72.36
1000	71.44	12.10	60.50	72.60
1050	71.53	12.14	60.67	72.81
1100	71.53	12.17	60.82	72.99

単位はいずれも $\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ 、 C_V は本文の(4)式又は(7)から求めた。 $C_h^c = 3RD(\theta_c/T)/2$ 、 $C_h^{op} = 15RE$

$(\theta_E/T)/2$ 、 $Ch = C_h^c + C_h^{op}$

表 7

θ_∞/K	θ_E/K	θ_D/K	θ_D^l/K
783	607	778	775

θ_∞ : 高温熱容量のデータから求めたデバイ温度(本文参照)

θ_E : アインシュタイン温度 (本文参照)

θ_D : 低温熱容量のデータから求めたデバイ温度⁴⁾

θ_D^l : 弾性定数から求めたデバイ温度¹¹⁾

550 K 以下では(17)式により、それ以上では(19)式によって膨張項の補正を行い、 C_V を求めた。その結果は表 1 に示されている。なお、(18)及び(19)式による計算値は良く一致し、表 6 に示されている C_V の不確かさは $\pm 1\%$ (700 K 以下) から $\pm 2\%$ (700—1100 K) 以内と考えられる。

6.2.3 調和項

図16から明らかなように、 $(C_V - 9R)/T$ 対 T^{-3} のプロットは 650—1100 K の間で直線関係が成り立つので、(15)式を用いて、 $\theta_\infty = 783$ K が得られた。

この θ_∞ の値は低温熱容量測定や超音波を用いた弾性定¹¹⁾数測定から計算された Debye 温度と

良く一致している。しかし、Pandey³⁾ や Sandin and Keeson⁴⁾ らの結果によれば、室温以下のルチルの熱容量は Debye 関数だけで近似するよりも Debye 関数と Einstein 関数の和によって近似するほうが、よりよく測定値を説明することができる。したがって、高温領域でも、 C_V の調和項は単に Debye 関数で表わすより、(14)式を適用する方が良いと考えられる。ただし、実測された光学モードの分散関数はかなり複雑で、式は必ずしも良い近似式とは考えられない。したがって、光学モード i に関しては個々の振動モードに関する熱容量を $kE(\theta_i/T)$ で表わせば、より正確な表現として次の(20)式から得られる。また(20)式の高温近似式は式(21)のようになり、更に、(21)式は(22)式の高温近似式でもある。したがって、高温下では(20)式の $E(\theta_i/T)$ の和は(22)式のように一つの $E(\theta_E/T)$ で表わすことができる。

$$C_h = \frac{1}{2} \{ 3RD(\theta_D/T) + k \sum_{i=1}^{15N/2} E(\theta_i/T) \} \quad \dots(20)$$

$$= \frac{1}{2} \left[3R \left\{ 1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 \right\} + 15R \left\{ 1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \right\} \right] \quad \dots(21)$$

$$= \frac{1}{2} \{ 3RD(\theta_D/T) + 15RE(\theta_E/T) \} \quad \dots(22)$$

ここで、 $\theta_E = \{ 2 \sum_{i=1}^{15N/2} \theta_i^2 / 15N \}^{1/2}$ とおいた。

$A=0$ とするとき、(15)式は(22)式と同型になるので θ_∞ は θ_D 、 θ_E の関数として(23)式のように表わすことができる。

$$\theta_\infty = \left(\frac{1}{6} \theta_D^2 + \frac{25}{18} \theta_E^2 \right)^{1/2} \quad \dots(23)$$

$\theta_\infty = 783\text{K}$ 、 $\theta_D = 778\text{K}$ であるから、(23)式より $\theta_E = 667\text{K}$ が得られた。これらの値を用いて(22)式から調和項の理論値 C_h を計算した。

C_h の計算において、表2に示した θ_0 と θ_D^i が良く一致していることはルチルの熱容量の音響的成分に関しては Debye モデルが適用されることを支持している。一方、Traylorら⁵⁾ が求めた振動数分布(図17)において $16 \times 10^{12}\text{Hz}$ 以上の高い振動数は光学モードによるもので、その最大振動数は約1140 K (θ^{max}) に相当する。したがって約680 K ($\approx 0.6\theta^{\text{max}}$) 以上では、明らかに(22)式は

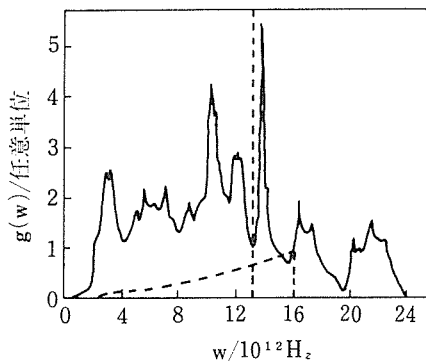


図17 ルチルの格子振動数分布

点線は本文で用いられたアインシュタイン及びデバイ振動数に対応している。実線は文献(5)から引用した。

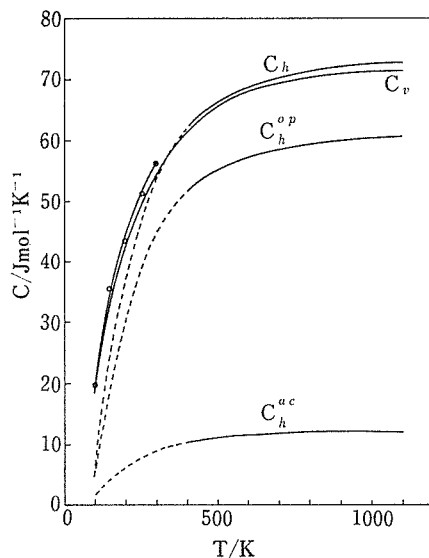


図18 ルチルの熱容量の解析

C_V 、 C_h^{ac} 、 C_h^{op} 、及び C_h は表6で定義されている。“O”は文献から引用した。

(20)式の良い近似式であり、更に、振動数分布を考慮に入れた場合、かなり低温まで比較的良好な精度で $\sum_{i=1}^{15N/2} E(\theta_i/T)$ を $15NE(\theta_E/T)/2$ で近似きると推定される。表16及び図18には C_V 、 C_h 、 C_h の音響的成分 C_h^{ac} と光学的成分 C_h^{op} がそれぞれ示されている。400 K以上では、 C_h は C_V より値を示し、非調和項が負の値となることが注目される。

6.2.4 非調和項

図16から $A = -1.2 \times 10^{-3} \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-2}$ が得られた。図上のデータから得られた A の誤差は約 ± 20

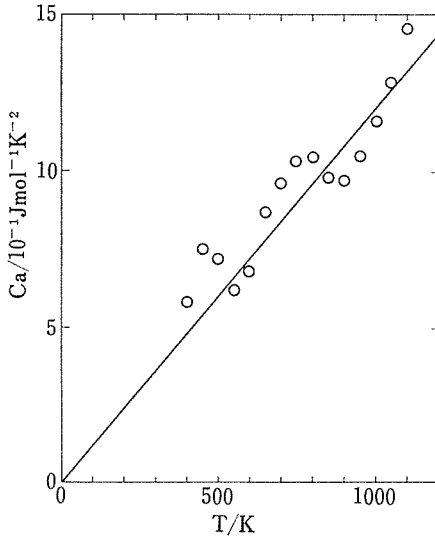


図19 ルチルの非調和格子熱容量
実線は AT ($A = -1.2 \times 10^{-1} \text{K}^{-2}$) を示す。
“O” は $(C_V - C_h)$ を示す。

%である。図19に非調和熱容量 C_a 対 T の関係が示されている。図中の印は $(C_h - C_V)$ をプロットしたものである。図から明かなように、400 K ($\approx 0.65\theta_E$) 以上では、ルチルの非調和熱容量は T の一次式で表わすことができた。しかし低温になるほど $\sum_{i=1}^{15N/2} E(\theta_i/T)$ に対する $15E(\theta_E/T)/2$ の近似精度が悪くなるため、低温領域の C_a については、信頼できる情報を得ることができなかったが、Traylor らの結果(図18参照)は 300 K 以下でも大きな負の非調和項の存在が推測される。ただし、彼らは実際の振動数分布から調和項を計算しているものの、その精度については明らかにしていない。(16式によれば、 A が負であることは温度の低下と共に振動数も低下(ソフト化)することを意味している。分、振動の分枝 j に属する i モードの定積温度変化率 $\alpha_{ij}^T (= \partial \omega_{ij} / \partial T)_V / \omega_{ij}$) は各分枝に関しては一定とすれば、ルチルは18個の振動数の分枝をもっている、(15式は(24式)に変形される。

$$A_L = -\frac{R}{2} \sum_{i=1}^{18} \alpha_{ij}^T \quad \dots(24)$$

ここで、 $\alpha_{ij}^T = \dots \alpha_{ij}^T$ また、(15式と区別するために A の代りに A_L とおいた。Samara and Peercy⁷⁾ によれば、 B_{1g} 、 A_{1g} 及び A_{2u} の3個

の光学モードがソフト化しそれらの 296 K における α_{ij}^T の値はそれぞれ、11.22、4.32及び $67.47 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ であり、通常の光学モード E_g については、 $-0.6 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ である。このように非調和項に最っとも大きく寄与をするのは、C軸方向に O^{2-} と Ti^{4+} が逆位相的に振動する A_{2u} モードのソフト化であると考えられる。一方、Manghanani ら¹²⁾によれば、主な弾性率 (C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} , C_{13} 及び $(C_{11} - C_{12})/2$ の平均的な定積温度変化率は 298 K で $-10.4 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ である。この値は音響的モードの α_{ij}^T の平均値の2倍に近いと推定される。これらの値を用いて(10式)を計算すると $A_L = -\frac{R}{2} (82.9 - 0.6 \times 12 - 1/2 \times 10.4 \times 3) \times 10^{-5} = -2.5 \times 10^{-3} \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ が得られた。この値 A_L は高温熱容量の解析から得られた A の値 ($-1.2 \times 10^{-3} \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}$) より負の方向に大きい、 A_L の計算に用いた $\alpha_{ij}^{A_{2u}}$ の値は高温では室温の値より小さくなると推定されること、また、文献に報告されていない α_{ij}^T については推定的平均値を用いたことから考えて、両者は良く一致していると言えよう。 A_L に圧倒的に寄与する A_{2u} モードの温度変化率は、低温で著しく大きくなり⁷⁾、このことから低温では非調和項は温度の一次関数では表現できないことが推論される。

6.2.5 結論

ルチルの高温熱容量 ($\geq 400 \text{ K}$) は一つはつの Debye 及び Einstein 項更に温度の一次式からなる負の非調和項の和として表現できた。Debye 温度に文献値 (778 K) を用いることにより Einstein 温度として 607 K が求められ、また、非調和項の温度係数として $-1.2 \times 10^{-3} \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ が得られた。

非調和項は、格子振動について今まで得られた情報をもとに各モード振動の温度変化率と半定量的に結びつけられた。その結果、熱容量の非調和項もっとも大きく寄与をするのは A_{2u} モードで非調和項が負であるのは主にモードがソフト化することに支配された結果であると考えられる。これらの考慮と関連して、400~500 K 以下では非調和項は温度の一次関数では表現できないことが推論されたが、低温領域における非調和項の解析は今後に残された。

参 考 文 献

- 1) 三橋武文, 高橋洋一: 窯業協会誌 (投稿中)
- 2) C. Kittel (宇野良清, 津屋昇, 森田章及び山下次郎訳) “固体物理学入門 (上)” 丸善 (1963), p. 153—199
- 3) H. N. Pandey: *Phy. Stat. Sol.*, **11**, 743 (1965)
- 4) T. R. Sandin and P. H. Keeson: *Phy. Rev.* **177**, 1370 (1969)
- 5) J. G. Traylor, H. G. Smith, R. M. Nicklow and M. K. Wilkinson: *Phy. Rev. B.* **3**, 3457 (1971)
- 6) A. S. Barker, Jr. and M. Tinkham: *J. Chem. Phys.*, **38**, 2257 (1962)
- 7) G. A. Samara and P. S. Peercy: *Phy. Rev. B*, **7**, 1131 (1973)
- 8) G. S. Knapp, S. D. Bader, H. V. Culbert, F. Y. Fradin, and T. E. Klippert: *Phy. Rev. B*, **11**, 4331 (1975)
- 9) Y. S. Touloukian, R. K. Kirby and R. E. Traylor 編 “Thermodynamical Properties of Matter, **13**” PLENUM, p. 392 (1977)
- 10) R. K. Kirby: *J. Resarch. NBS*, **71A**, 363 (1967)
- 11) R. A. Robie and J. L. Edwards: *J. Appl. Phys.*, **37**, 2659 (1966)
- 12) M. H. Manganani, E. S. Fisher, and W. S. Brower, Jr.: *J. Phy. Chem. Solids*, **33**, 2149 (1972)

7. 関連物質に関する応用研究

7.1 チタン酸カリウム繊維の製造法

7.1.1 緒言

チタン酸カリウムは一般式 $K_2O \cdot nTiO_2$ ($n=1 \sim 6$) で示されるが、 $K_2Ti_6O_{13}$ と $K_2Ti_4O_9$ 組成の化合物が最も一般的である。 $K_2Ti_6O_{13}$ 相はトンネル構造が特有で、トンネル中のイオンは移動性を示さず、高融点 (1370℃) をもち赤外線反射率が高く、優れた断熱特性を示す。 $K_2Ti_4O_9$ 相は層状構造が特有で、層間の K^+ イオンは交換性に富むことからイオン交換材としての用途が期待される。

合成法には焼成法¹⁾²⁾³⁾、溶融法⁴⁾⁵⁾、フラックス法⁴⁾⁶⁾⁷⁾、水熱法^{4)8)~11)}があるが、繊維状にするにはフラックス法が水熱法が適している。従来、フラックス法では $KCl-KF$ 系及び $K_2O-Na_2O-B_2O_3$ 系が使用されていたが、前者は高い揮発性、後者は難溶性で工業的製造の立場から問題があった。

本報ではフラックス法に注目し、ハロゲン化物よりも低蒸気圧、ホウ酸塩よりも低粘性、易溶性であり、無公害で、高収率、長繊維化が可能なフラックスを探索した結果、アルカリ金属のモリブデン酸塩、タングステン酸塩がこの目的に非常に有効であることを見いだしたのでその合成条件と反応機構について述べると共に合成繊維の化学的性質、熱分析、IR スペクトルの測定について報告する。

7.1.2 実験方法

原料は市販特級の結晶質二酸化チタン (ルチルとアナターゼ)、炭酸カリウム、無水モリブデン酸カリウム、無水タングステン酸カリウムである。

出発原料の繊維組成を表示するのに 1 モルの TiO_2 に対して加えた K_2O のモル数を x として便宜的に $(K_2O)_x \cdot TiO_2$ 式を用いることにする。通常、100 ml の白金のつぼを用いて炭化珪素発熱体電気炉で合成した。育成方法は一定温度保持法と徐冷法で検討し、徐冷速度は 4℃/h であっ

た。育成後はるつぼを取り出し大気中で放冷した。繊維は冷水でフラックスを溶解除去し、水洗後 120℃ で乾燥させた。

繊維の同定は銅対陰極を用いた粉末 X 線回折で行い、 $K_2Ti_4O_9$ と $K_2Ti_6O_{13}$ 相の混合比は同一晶系、同軸方向へ伸長し、同じ晶癖のために最強線の相対強度比より求めた。粉末法高温 X 線回折は日本電子製を用いて $2\theta=7.5 \sim 12.5^\circ$ 間を往復させ、ゴニオメーター走査速度 $2^\circ/\text{min}$ 、昇温速度 $12^\circ\text{C}/\text{min}$ 、記録紙移動速度 $2\text{cm}/\text{min}$ で行った。DTA 及び TG は理学電機製高温型を用い、DTA 感度 $\pm 50\mu\text{V}$ 、TG 感度 10 mg、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、記録紙移動速度 $5\text{mm}/\text{min}$ であった。IR スペクトルは日立製 EPI-G 3 型及び EPI-L 型を用いて波数 $3000 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ の範囲はヌジョール法、 $200 \sim 700\text{cm}^{-1}$ の範囲は KBr 錠剤法で測定した。

7.1.3 四チタン酸カリウム繊維の育成

(1) 出発組成及び反応温度依存性

K_2MoO_4 フラックスを用いて、 $(K_2O)_x \cdot TiO_2$: $K_2MoO_4 = 30 : 70$ のモル百分率に固定した上で、種々出発組成に対し、種々徐冷開始温度でいずれも 4 時間保持後徐冷して合成した結果を図 1 に示す。図 1 から明らかなように単独相としては、 $K_2Ti_6O_{13}$ と $K_2Ti_4O_9$ が得られる。前者の相は $x=1/6$ と $1/7$ だけでなく $x=0$ でもよいが、後者の相は $x=1/4$ で 1150°C 以下と $x=1/3$ の限られた組成条件をもつ。ただし、 $K_2Ti_4O_9$ 相の場合は 1114°C が溶融温度のため、この温度以上では存在せず、 $K_2Ti_6O_{13}$ 相だけが生成しているが、徐冷反応によりこれ以下の温度になるとすべて $K_2Ti_4O_9$ 相へ移行した結果である。 $x=1/4$ で 1200°C から徐冷すると多少の $K_2Ti_6O_{13}$ 相が混在するが、この場合は後で考察するように徐冷過程で 100% $K_2Ti_4O_9$ 相へ移行できない要因がある。

$x=1/5$ では $K_2Ti_6O_{13}$ と $K_2Ti_4O_9$ の混合相、 $x=1/2$ では $K_2Ti_4O_9$ 相と未知相 (図 2) が混在する。 $x=1$ では図 2 中の未知相と偏光顕微鏡下

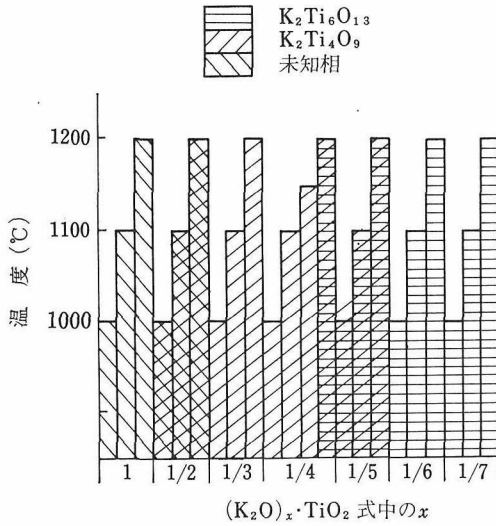


図1 K_2MoO_4 フラックスを用いて種々な出発組成と温度から徐冷法により合成した生成相の相関係図
($(\text{K}_2\text{O})_x \cdot \text{TiO}_2 : \text{K}_2\text{MoO}_3 = 30 : 70$ のモル百分率, 徐冷速度 $4^\circ\text{C}/\text{h}$)

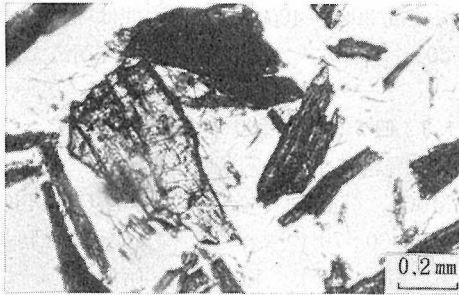


図2 $(\text{K}_2\text{O})_{1/2} \cdot \text{TiO}_2$ の出発組成で合成された $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相の微繊維とフレイク状の未知相

で類似し、干渉色を呈して結晶質であるが、X線的にはほとんど回折ピークを示さない。

図1と対応させて生成物が繊維形を示す必要領域の繊維の平均的長さを測定した結果が図3である。この結果の重要なことは徐冷法では $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相繊維は成長するが、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相繊維は成長しないことである。特に前者は $x=1/4$ の $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 単独相生成領域で 1150°C 、次いで 1100°C から徐冷した場合が長繊維化しており、 1000°C から徐冷した場合と比較して成長に著しい差が認められる(図4)。一方、 $x=1/3$ では同じ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 単独相であっても成長し難い。これは生成相の安定性が図1で示すように反応温度と出発組成の $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ モル比と密接に関係した熔融液の塩基性度

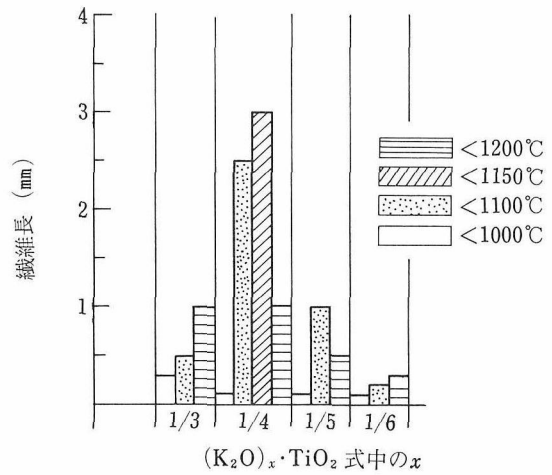


図3 図1の中の種々出発組成から得られた生成相の平均繊維長

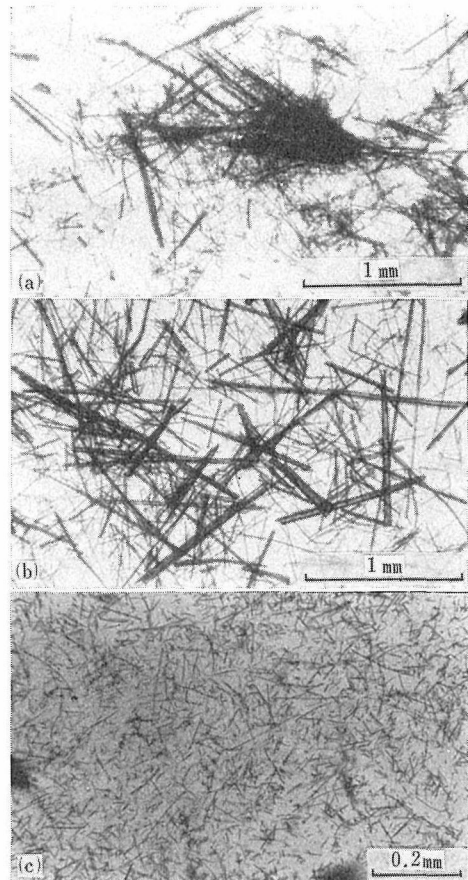


図4 K_2MoO_4 フラックスと $(\text{K}_2\text{O})_{1/2} \cdot \text{TiO}_2$ 出発組成を用いて種々温度から $4^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で 850°C まで徐冷して育成した $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相繊維: (a) 1200°C より, (b) 1100°C より, (c) 1000°C より

表1 K₂MoO₄ フラックスを用いた定温度保持法の合成条件と結果

出発繊維組成 (mol%)	フラックス (mol%)	温度 (°C)	期間 (時間)	生成物*	平均繊維長** (mm)
TiO ₂ 40	K ₂ O · MoO ₃ 60	1180	28	H+R	0.002×0.15 (0.01×0.25)
TiO ₂ 30	K ₂ O · MoO ₃ 70	1180	28	H	0.002×0.15 (0.01×0.25)
(K ₂ O) _{1/7} · TiO ₂ 30	K ₂ O · MoO ₃ 70	1180	40	H	0.003×0.35 (0.02×1.0)
(K ₂ O) _{1/6} · TiO ₂ 30	K ₂ O · MoO ₃ 70	1180	56	H	0.01 × 0.5 (0.02×1.0)
(K ₂ O) _{1/6} · TiO ₂ 40	K ₂ O · MoO ₃ 60	1220	45	H	0.025×0.6 (0.1 × 4.0)
(K ₂ O) _{1/6} · TiO ₂ 30	K ₂ O · 1.1MoO ₃ 70	1180	41	H+R	0.02 × 0.35 (0.02×1.0)
(K ₂ O) _{1/5} · TiO ₂ 30	K ₂ O · MoO ₃ 70	1180	50	H+T	0.003×0.2 (0.02×1.0)
(K ₂ O) _{1/4} · TiO ₂ 30	K ₂ O · MoO ₃ 70	1180	46	H+T	0.02 × 0.35 (0.05×1.0)
(K ₂ O) _{1/3} · TiO ₂ 30	K ₂ O · MoO ₃ 70	1180	65	H+T	0.2 × 5.0 (0.3 × 10.0)

* H: K₂Ti₆O₁₃, R: ルチル, T: K₂Ti₄O₉ で放冷中に生成した。

** 繊維長は直径×長さで示し, HとTの混合相では束状繊維の直径を用いた。カッコ内は最大値である。

表2 K₂WO₄ フラックスを用いた定温度保持法の合成条件と結果

出発繊維組成 (mol%)	フラックス (mol%)	温度 (°C)	期間 (時間)	生成物*	平均繊維長** (mm)
TiO ₂ 20	K ₂ O · WO ₃ 80	1180	65	H	0.02 × 0.5 (0.02×1.0)
TiO ₂ 30	K ₂ O · WO ₃ 70	1180	45	H+R	0.01 × 0.25 (0.02×0.5)
(K ₂ O) _{1/7} · TiO ₂ 30	K ₂ O · WO ₃ 70	1180	40	H	0.005×0.35 (0.01×0.6)
(K ₂ O) _{1/6} · TiO ₂ 20	K ₂ O · WO ₃ 80	1180	48	H+T	0.01 × 0.35 (0.1 × 10.0)
(K ₂ O) _{1/6} · TiO ₂ 30	K ₂ O · WO ₃ 70	1180	42	H+T	0.01 × 0.35 (0.02×0.5)
(K ₂ O) _{1/6} · TiO ₂ 30	K ₂ O · 1.05WO ₃ 70	1180	46	H+T	0.01 × 0.35 (0.02×0.5)
(K ₂ O) _{1/6} · TiO ₂ 30	K ₂ O · 1.1 WO ₃ 70	1180	49	H+R	0.01 × 0.35 (0.02×1.5)
(K ₂ O) _{1/5} · TiO ₂ 30	K ₂ O · WO ₃ 70	1180	65	H+T	0.02 × 0.35 (0.02×0.5)
(K ₂ O) _{1/4} · TiO ₂ 30	K ₂ O · WO ₃ 70	1180	58	H+T	0.2 × 5.0 (0.3 × 10.0)

* H: K₂Ti₆O₁₃, T: K₂Ti₄O₉, R: ルチル

** 繊維長は直径×長さで示し, HとTの混合相では束状繊維の直径を用いた。カッコ内は最大値である。

の二つの要因に支配されているが, K₂Ti₄O₉ 相の長繊維化の特定条件も同じ要因の依存性が非常に大きい。

(2) 熔融液の塩基性度

K₂MoO₄ フラックスを用いた一定温度下で出発組成の変化に対する生成相, 繊維長の関係を表1に示す。ただし, K₂Ti₄O₉ 相は放冷過程で生成したものである。重要な結果は生成相が出発原料のK₂O, MoO₃, TiO₂ 成分の混合比により制御できることである。推言すれば熔融液の塩基性度が生成相を決定している。その塩基性度はフラックスの組成と混合量を固定すれば出発繊維原料のTiO₂/K₂Oのモル比により, また出発繊維組成と混合量を固定すればフラックス原料のMoO₃/K₂Oのモル比により敏感に影響を受ける。TiO₂ と MoO₃ は酸性成分, K₂Oは塩基性成分として作用

している。表1で示すように熔融液の塩基性度が低い条件から高い条件に向って生成相はK₂Ti₆O₁₃ + ルチル → K₂Ti₆O₁₃ → K₂Ti₆O₁₃ + K₂Ti₄O₉ となる。一般に, 出発繊維組成が $x=1/6$ 以下で K₂Ti₆O₁₃ 単独相は生成しやすく, $x=1/5$ 以上では x の値が大きくなるほど K₂Ti₄O₉ 相は増大する傾向を示す。

なお, フラックスの蒸発量はるつぼの蓋をしないで, 1180°C 28~65時間保持しても普通1wt%前後, 最大5wt%程度であった。もちろん, フラックスの蒸発は成分が逃散し易いので塩基性度は低下する方向へ変化する。

K₂WO₄ フラックスを用いた場合の出発組成の変化に対する生成相, 繊維長の関係を表2に示す。TiO₂/K₂O 及び WO₃/K₂O のモル比により熔融液の塩基性度が変化し, 生成相を決定する傾

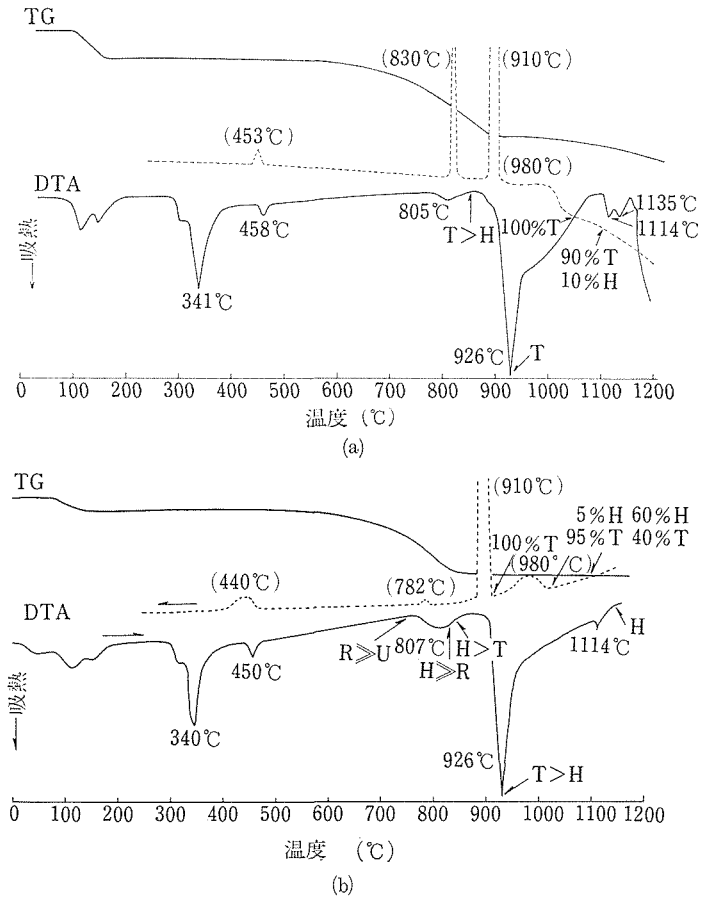


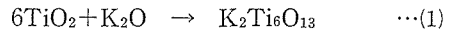
図5 $(\text{K}_2\text{O})_x \cdot \text{TiO}_2 : \text{K}_2\text{MoO}_4 = 30 : 70$ のモル百分率に配合した出発組成を用いて行ったフラックス反応の DTA 及び TG: (a) $x=1/4$, (b) $x=1/3$
(R: ルチル, U: 未知相, H: $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, T: $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$)

向は K_2MoO_4 と同様である。しかし、出発組成と生成相の相関係は異なる。本フラックスの場合、 $x=1/7$ 以下でないと $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 単独相は得られない。 K_2WO_4 相の生成条件を塩基性度の尺度とすれば、 K_2WO_4 フラックスの方が K_2MoO_4 よりも定性的に高い塩基性度を示すことになる。これは酸化物として本質的に MoO_3 よりも WO_3 の方が塩基性度が高い¹²⁾ことで説明できる。

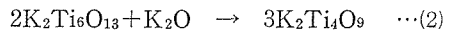
(3) フラックス反応の DTA, TG

熔融液中の反応解析のために DTA 及び TG で検討した。 $(\text{K}_2\text{O})_x \cdot \text{TiO}_2 : \text{K}_2\text{MoO}_4 = 30 : 70$ のモル百分率の原料条件で $x=1/4$ の結果を図 5 (a) に示す。昇温過程で 500°C 以下と 926°C の大きい吸熱反応はフラックスに関係したものである。 926°C でフラックスは熔融する。 807°C のブロードな吸熱反応は TiO_2 と K_2CO_3 の固相反応で脱炭

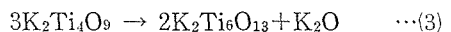
酸ガスを伴う。別に 7 ml の白金るつぽに 500 mg の試料を用いて各反応ピークの前後の温度で 30 分間加熱、急冷処理して調べた結果、図 5 (a) の曲線上に示すように、 $x=1/4$ でもフラックス 熔融前に TiO_2 と K_2O の固相反応は次のようである。



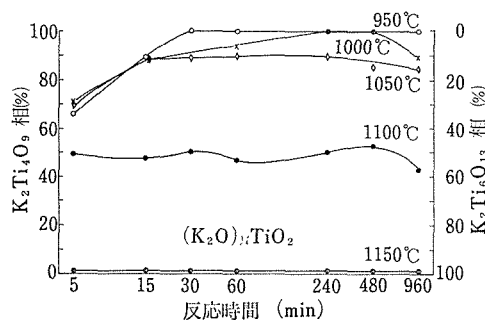
TiO_2 が反応完了すると、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の一部は更に K_2O 成分と反応する。



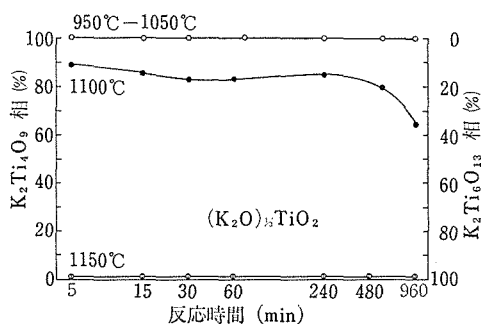
フラックス熔融後は 2 式が急激に進行する。しかし、更に昇温すると生成相の安定性の温度依存性から $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の生成量が再び多くなる。要するに (2) 式の逆反応が生じている。



一方、熔融液を徐冷すれば (3) 式の逆反応が生じ (2) 式に従うことが観測される。



(a)



(b)

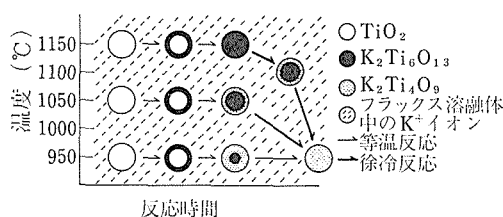
図6 $(K_2O)_x \cdot TiO_2 : K_2MoO_4 = 30 : 70$ のモル百分率に配合した出発組成を用いて行ったフラックス反応の温度と時間依存性; (a) $x=1/4$, (b) $x=1/3$

$x=1/3$ の DTA は図 5 (b) に示す。反応の傾向は $x=1/4$ と類似するが、内容は若干異なり、昇温過程の 1135℃ の吸熱、降温過程の 830℃ 付近の発熱反応については不明である。 $x=1/4$ と比較すれば $K_2Ti_4O_9$ 相が優勢に生成するが、これは熔融液の高塩基性のためである。

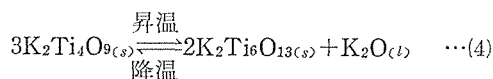
(4) フラックス反応解析

$(K_2O)_x \cdot TiO_2 : K_2MoO_4 = 30 : 70$ のモル百分率に配合した試料と 7 ml 白金ルツボを用いて 950℃、1000℃、1050℃、1150℃ の各温度下における生成相の経時変化に対する定量的挙動を調べた。試料は 1 g を使用し、急冷処理を施している。結果を図 6 に示す。もちろん、フラックス熔融液中での生成相は $K_2Ti_6O_{13}$ と $K_2Ti_4O_9$ の 2 相だけである。

$x=1/4$ で明瞭のように $K_2Ti_6O_{13}$ と $K_2Ti_4O_9$ 両相の生成比は著しく温度に依存し、高温領域では前者、低温領域では後者の相が優勢である。反応式で示すと次のようになる。



・ 7 解離—会合反応に基づく $K_2Ti_4O_9$ 繊維のフラックス成長反応の模式図



これは解離—会合反応である。要するに高温では解離反応、低温では会合反応が優勢である。

$x=1/3$ では $1/4$ と比較して同温度ではは明らかに $K_2Ti_4O_9$ 相の生成量が多い。これは熔融液の塩基性度の高揚に起因している。

以上の反応機構に基づいて図 3 に示す長繊維化条件を検討すると次のことが結論される。まず徐冷開始温度を比較的高くして解離反応により $K_2Ti_6O_{13}$ 相の生成量 (1150℃ では 100%) を多くし、次に徐冷により会合反応を促進して $K_2Ti_4O_9$ 相へ移行せしめる。その移行量が多いほど繊維が成長している。要するに、徐冷開始温度で会合反応に寄与する $K_2Ti_6O_{13}$ 相の多いこと及び会合反応速度を制御することが重要である。会合反応速度は徐冷速度のみならず塩基性度にも大きく影響される。 $x=1/3$ で 1150℃ から徐冷しても成長しないのは高塩基性度のために反応速度が早や過ぎ、 $x=1/4$ で 1200℃ から徐冷した場合に反応が完結しないのは高温で多少の K_2O 成分が蒸発し、塩基性度が低下して反応が進行しないためであろう。

(5) $K_2Ti_4O_9$ 繊維の成長反応¹³⁾

K_2MoO_4 及び K_2WO_4 熔融液中での $K_2Ti_6O_{13}$ 相の生成反応は(4)項で詳述しているように固—液界面反応であるが、 $K_2Ti_4O_9$ 相繊維についても全く同様である。例えば図 6 (a) の実験結果の中で、950℃ 5 分間のフラックス反応でも 95% 以上の収率を示した。これは従来のフラックス反応である溶解—析出反応では説明できない。明らかに固—液界面反応であり、その内容は段階的に 2 種類にわかれる。最初、 TiO_2 粒子中へ熔融液中の

K_2O 成分が拡散する成層反応で $K_2Ti_6O_{13}$ 及び $K_2Ti_4O_9$ 相を生成する、次にこの両固相と K_2O 液相とは(4)式の解離-会合反応に従う。

この解離-会合反応は既に述べたように反応温度と熔融液の塩基性度に著しく影響される。高温から徐冷により $K_2Ti_6O_{13}$ と K_2O 成分の会合反応が促進して $K_2Ti_4O_9$ 相が生成するとき繊維は最も成長する。要するにこの場合の解離-会合反応が成長反応であり、従来報告のない新しい成長反応である。解離-会合反応と溶解-析出反応は成長現象の中で次のように対比することができる。

溶解-析出反応：過飽和度 → 析出速度 → 成長

解離-会合反応： $K_2Ti_6O_{13}/K_2Ti_4O_9$ 生成比
→ 会合速度 → 成長

図7は $x=1/4$ について観測された解離-会合反応を模式的に示したものである。初期生成相の温度依存性と徐冷効果による会合反応の重要性を示している。

本成長反応の特徴について考察する。(4)式に従えば、原料に $K_2Ti_4O_9$ 相短繊維を用いて徐冷による会合反応だけでも $K_2Ti_4O_9$ 相へ移行し繊維は成長するはずであるが、実際に1100℃から950℃まで徐冷した結果、平均0.3mmの $K_2Ti_6O_{13}$ 相繊維が平均3mm、最大10mmの $K_2Ti_4O_9$ 相繊維へ成長した。次に、固-液界面反応の成立最低条件は固相の周辺部が液相であればよい。換言すればフラックス量は極端に少なくてもよさそうである。実際に $(K_2O)_{1/4} \cdot TiO_2 : K_2MoO_4 = 95 : 5$ のモル百分率の配合比でも解離-会合反応は成立し、 $K_2Ti_4O_9$ 相繊維は成長する。この種のフラックスは成長反応を促進する触媒作用と言える。

最近Dion¹⁴⁾らにより $K_2Ti_4O_9$ の構造は $Ti_2Ti_4O_9$ と等構造であることが報告された。そこで本成長反応を構造的にみれば $K_2Ti_6O_{13}$ 相は TiO_6 八面体3個が積共有し、繊維軸bと平行するトンネル構造⁵⁾を示すが、会合反応により $K_2Ti_4O_9$ 相へ組成変換すると TiO_6 八面体4個が稜共有し繊維軸bと平行する層面を有する層状構造へ変換することになるその関係を模式的に図8に示す。

(6) $K_2Ti_4O_9$ 繊維の成長過程¹⁶⁾

$K_2Ti_4O_9$ 相繊維の成長について実際のフラックス反応の徐冷過程の中で起こっている会合反応の

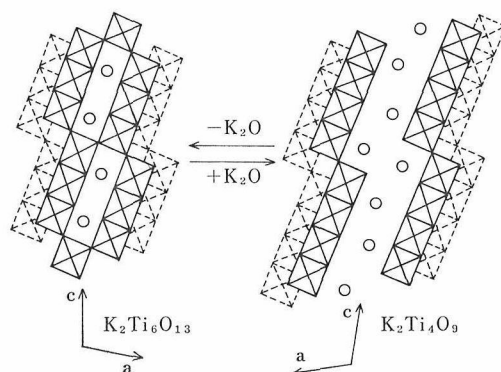


図8 解離-会合反応に基づく構造変換の模式図

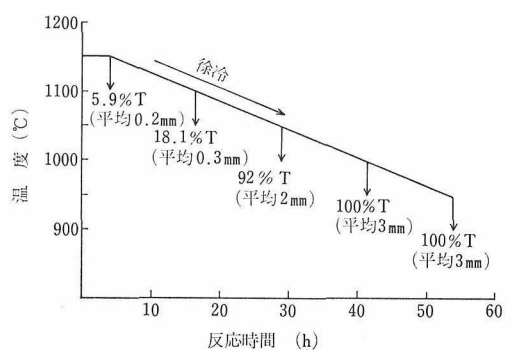


図9 徐冷過程における $K_2Ti_4O_9$ と $K_2Ti_6O_{13}$ 両相の生成比と平均繊維長の相関性 ($(K_2O)_{1/4} \cdot TiO_2 : K_2MoO_4 = 30 : 70$ モル百分率, 徐冷速度 $4^\circ C/h$)

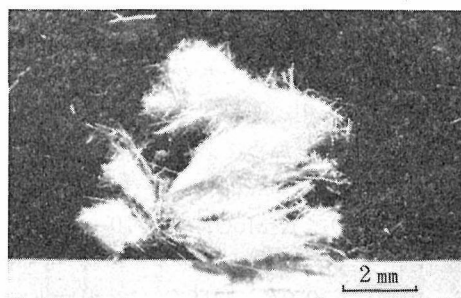


図10 図9の徐冷過程に従い960℃で急冷して得た $K_2Ti_4O_9$ 相繊維。

定量的観測と繊維長との相関性について調べた結果を図9に示す。図中の $K_2Ti_4O_9$ 相生成率は $K_2Ti_6O_{13}$ 相に対するものである。結果として、会合反応と成長の相関性は明瞭である。徐冷法で得られた $K_2Ti_4O_9$ 相繊維を図10に示す。

7.1.4 六チタン酸カリウム繊維の育成

$K_2Ti_6O_{13}$ 単独相繊維は、(1)項で述べた図1と

表3 $K_2Ti_6O_{13}$ の格子定数の比較

合成方法	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	$V(Å^3)$	$\rho(g/cm^3)$
K_2MoO_4 フラックス	15.623 ± 0.006	3.800 ± 0.001	9.159 ± 0.004	99.14 ± 0.01	536.7	3.548
K_2WO_4 フラックス	15.634 ± 0.0005	3.799 ± 0.001	9.148 ± 0.004	99.14 ± 0.01	536.4	3.551
メルト育成 ⁵⁾	15.582 ± 0.006	3.82 ± 0.01	9.112 ± 0.001	99.76	—	3.581
メルト育成 ⁴⁾	15.60	3.80	9.13	99.6	—	3.58

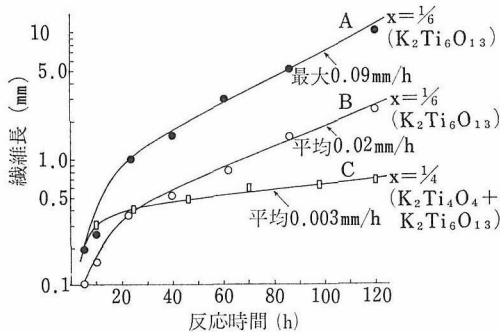
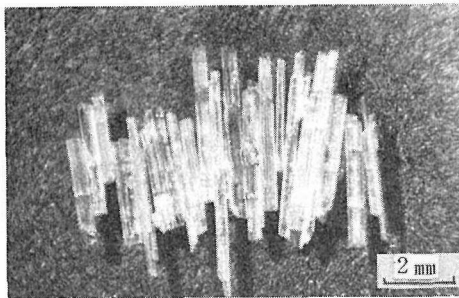
図11 K_2MoO_4 フラックスを用いた1180°C一定条件下における $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維及び $K_2Ti_4O_9$ 繊維との混合相の成長挙動の比較図12 K_2MoO_4 フラックス使用, 1180°C 120時間 で育成した $K_2Ti_6O_{13}$ 単結晶

図3の結果及び(2)項で示した表1と表2の結果から結論されるように $K_2Ti_4O_9$ 相繊維と比較して成長しない。特に、徐冷効果は非常に小さいことがわかる。この成長しない原因については $K_2Ti_4O_9$ 相のように解離-会合反応の機構とは異なることが推定される。図11は1180°C一定温度下の条件すなわち蒸発法で経時変化に対する繊維長の変化を調べた結果を示している。 $K_2Ti_4O_9$ 相を生成する溶融液の塩基性度の比較的高い組成条件ではほとんど成長しないが、 $K_2Ti_6O_{13}$ 単独相を生成する塩基性度の低い条件では比較的良好に成長することが明白である。

$K_2Ti_6O_{13}$ 相のフラックス初期反応は $K_2Ti_4O_9$

相と同様に固-液界面反応である。その理由として、(1) 反応5時間でも収率は100%で繊維長がそろっている、(2) 原料はほとんど溶解しない、(3) 反応に核形成過程がないため種子効果がない、(4) 反応初期では少なくとも繊維径が原料 TiO_2 の粒子径と比例関係を有する。これは TiO_2 粒子中へ K_2O 成分の拡散が反応律速であることから TiO_2 の反応活性は粒子の比表面積に依存することに基づくものである。要するに初期反応は固-液界面反応であるが、これが経時変化で漸次サイズ効果が作用し、溶解-析出反応に移行して成長することが考察される。実際に、図11の過程の中で120時間後の成長状態は約10%程度の結晶は 0.5×9 mm以上の大きな針状結晶として得られる(図12)、これは溶解-析出反応の特徴である。

K_2MoO_4 及び K_2WO_4 フラックスから得られた $K_2Ti_6O_{13}$ 針状単結晶は b 軸方向に伸長し、良く発達した六角柱面は $\{100\}$, $\{401\}$, $\{403\}$ などである。粉末X線回折から単斜晶系 C_2/m 空間群を用いて計算した格子定数、単位容積、計算密度を表3に示す。

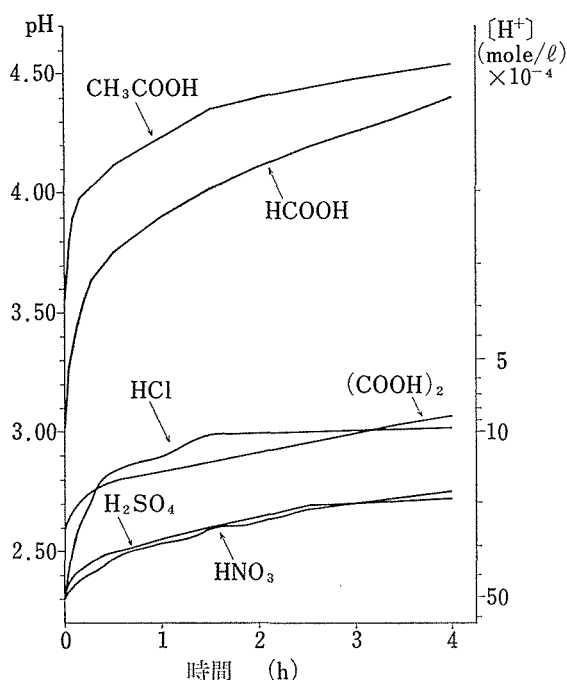
7.1.5 四チタン酸カリウム繊維からカリウム溶出によるアナターゼ繊維への組成変換

チタン酸カリウムの化学的性質、とくに安定性については若干のことが知られている。Belyaevら¹⁾の各種チタン酸カリウムの加水分解率、Berryら⁴⁾の $K_2Ti_6O_{13}$ 相に対する分解試験をはじめ、武藤^{16),17)}の $K_2Ti_6O_{13}$ と $K_2Ti_2O_5$ について各種酸によるK及びTiの溶出性及び $K_2Ti_6O_{13}$ の各種酸化物及び炭酸塩との反応性について報告がある。最近、清水らはチタン酸カリウム繊維を硫酸水溶液で水熱処理することによりKイオンを溶出し、繊維状アナターゼの合成を報告した。

本報ではフラックス法で育成した $K_2Ti_4O_9$ 相長繊維(平均2.5 mm)を用いて室温、常圧下で種々酸性水溶液によるK溶出性と、より K_2O 成

表4 $K_2Ti_4O_9$ 繊維0.105gを用いて種々酸水溶液中で24時間 K^+ イオンを溶出後、900℃で加熱処理して得られた生成物

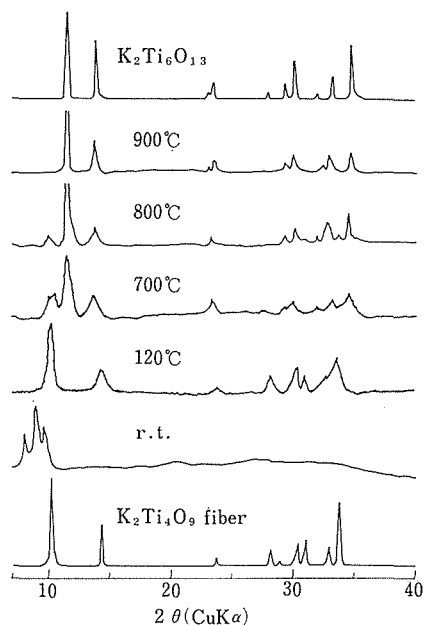
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	(COOH) ₂	HCOOH	CH ₃ COOH
0.01N—50 ml	A	A	A	A>H	A>H	A>H
0.005N—100 ml	A	A	A>H	A≈H	A≈H	A≈H
0.0025N—200 ml	A	A>H	A<H	A<H	A<H	A<H

A = アナターゼ, H = $K_2Ti_6O_{13}$ 図13 種々酸水溶液中で $K_2Ti_4O_9$ 繊維から K^+ イオン溶出に伴う pH 変化曲線 (試料 0.105 g, 0.005N 100 ml 使用)

分の少ない相への相成変換及びその過程について検討した。

(1) $K_2Ti_4O_9$ 繊維からカリウムイオンの溶出性。

供試 $K_2Ti_4O_9$ 繊維 0.105 g を 0.005N 100 ml の各酸水溶液を用いて K^+ イオンの溶出性を調べた結果が図13である。酢酸、蟻酸、蓚酸は他の酸と出発時の pH 値が異なっているので注意を要する。 K^+ イオンの溶出力の強い順序は塩酸>硝酸~硫酸>蓚酸>蟻酸>酢酸の関係が明白である。この結果、繊維中の全K成分溶出には塩酸、一部K成分溶出には酢酸水溶液が最適である。長時間にわたるK成分の溶出状態とそれに伴う相変化を調べるために各酸水溶液中に24時間浸漬後、900

図14 $K_2Ti_4O_9$ 繊維から K^+ イオン溶出後 $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維への加熱による構造変換過程を示している粉末X線回折像。

℃で数分間加熱処理した結果を表3に示す。この結果も塩酸が最も K^+ イオンを溶出しやすく、酢酸が比較的溶出し難いことが結論される、また本繊維から全K成分を抽出すると酸の種類に関係なくアナターゼ相へ移行する。

(2) $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維への変換及びその過程

$K_2Ti_4O_9$ 相繊維から $K_2Ti_6O_{13}$ 相繊維への変換について酢酸水溶液 (0.0025 N, 200 ml/0.105 g 試料) を用いた場合の溶出時間を検討した。もちろん、溶出処理後 900℃ で数分間加熱して調べる。30 分間では $K_2Ti_4O_9$ と $K_2Ti_6O_{13}$ の混合相、1 時間で目的の $K_2Ti_6O_{13}$ 単独相、4 時間では $K_2Ti_6O_{13}$ とアナターゼの混合相であった。この結果、酸濃度が決定すれば溶出時間だけで溶出量を制御することができる。1 時間溶出試料の加熱過程における相変化を図14に示す。なお、K 溶

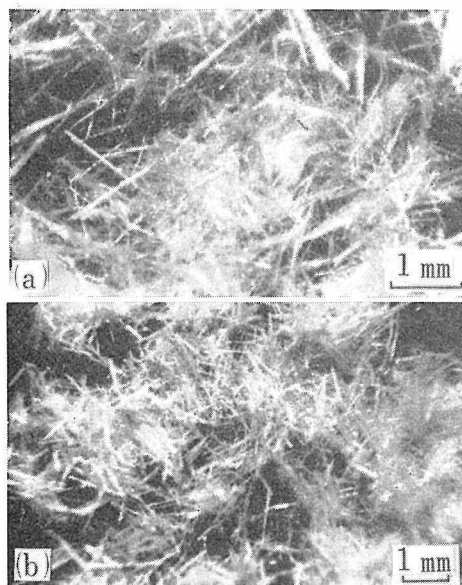


図15 もとの $K_2Ti_4O_9$ 繊維(a)と酢酸水溶液を用いて変換処理して得られた $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維(b)の実体顕微鏡写真。

出試料の完全な $K_2Ti_6O_{13}$ 相への変換は 700°C 3時間、 800°C 2時間でも良く、繊維状態はこの種の組成、構造変換で変化することはない(図15)。図14のX線回折像の変化からも 700°C 以上で構造変化が観測される。図16は乾式法で合成した $K_2Ti_4O_9$ (T-1試料) 粉末とこれを48時間蒸留水でKイオンの一部を溶出した試料 $K_{2-x}Ti_4O_9 \cdot 2.8H_2O$ ($x \leq 0.7$) (T-2試料) について振動法高温X線回折により $K_2Ti_4O_9$ と $K_2Ti_6O_{13}$ 両相の最強線の相対強度変化から相変換の挙動を示している。この結果、K溶出試料については 750°C 付近より $K_2Ti_6O_{13}$ への相変換が始っている。なお $K_2Ti_4O_9$ 相は $1110^\circ\text{C} \sim 1167^\circ\text{C}$ で熔融し少なくとも $K_2Ti_6O_{13}$ 相の出現を伴わないので調和熔融するものと解せられる¹⁸⁾。

(3) アナターゼ繊維への変換とその過程

$K_2Ti_4O_9$ 相繊維から全K成分を溶出してアナターゼ繊維への変換について検討した。塩酸水溶液(0.1 N, 200ml/1g 試料)を用いて3時間溶出したものは 900°C 加熱処理すると100%アナターゼ相へ移行する(図17)。アナターゼ相ではもとの繊維状態を保持しているが、 1000°C に加熱してルチルへ転移すると繊維状態は崩壊した。

全K⁺イオンを溶出すると組成的に $TiO_2 \cdot nH_2O$

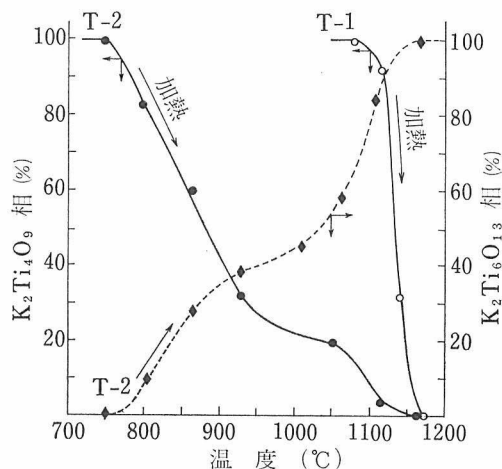


図16 乾式合成 $K_2Ti_4O_9$ 相粉末(T-1)とそのK⁺イオン溶出試料(T-2)の振動法高温X線回折の相対強度変化より求めた相変換挙動。

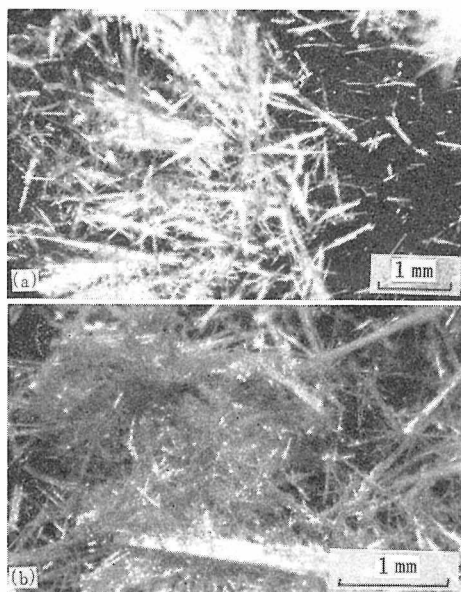


図17 $K_2Ti_4O_9$ 繊維の塩酸処理により得られたチタニア水和物繊維(a)を用いて 900°C 加熱により変換したアナターゼ繊維(b)。

となり、チタニア水和物となる。風乾状態の n 値は0.6付近である。次にチタニア水和物からアナターゼへの変換過程について調べた。熱分析の結果を図18に示す。図18(a)はK溶出前の $K_2Ti_4O_9$ 繊維試料であるが、減量は水だけであり、 400°C までは3段階の脱水反応がある。水の占有状態については 100°C 付近で脱水する水は層間水、それ以上ではK⁺イオンの溶出と関係した結合水であ

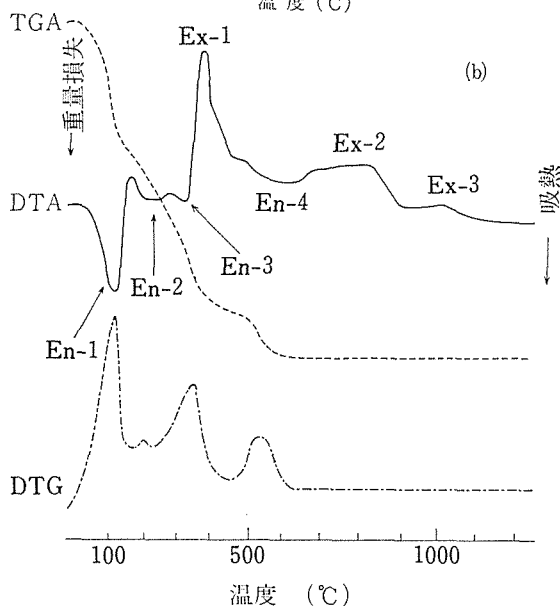
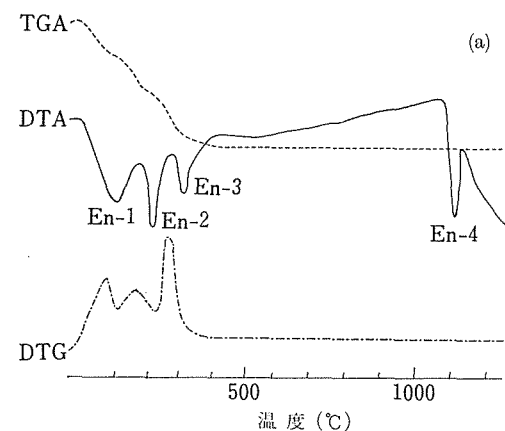


図18 出発試料 $K_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ 繊維(a)とチタニヤ水和物($TiO_2 \cdot nH_2O$)繊維(b)のDTA, TG 及び DTG 曲線

る。この場合の結合水はフラックス溶解時に一部の K^+ イオンと交換したものである。なお、1114℃の吸熱反応は溶融に起因している。図18(b)はK溶出後の $TiO_2 \cdot nH_2O$ 相試料の結果である。4段階の減量を伴う吸熱反応と三つの発熱反応を示し、特に大きな特徴は3段階目の脱水終了と同時に出現する300~400℃間の大きな発熱反応と500~600℃間の脱水反応である。この380℃付近の発熱反応の原因は明らかでないが、後で述べるようにX線回折の結果では中間相への転移と密接な関係がある。なお、800℃と1000℃付近の発熱反応は前者が中間相からアナターゼ相へ、後者がア

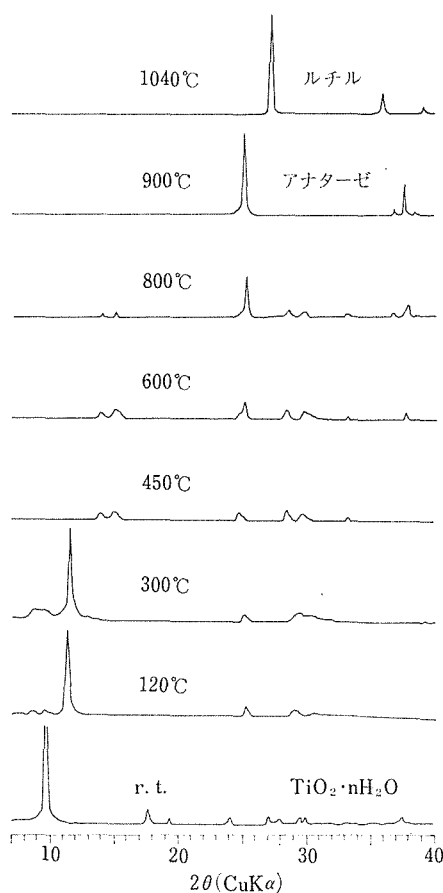
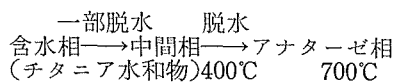


図19 チタニヤ水和物繊維の加熱によるアナターゼ及びルチルへの構造変換過程を示している粉末X線回折像。

ナターゼ相からルチル相への転移に関係したものと解せられる。

本変換過程の粉末X線回折の結果を図19に示す。全K成分を溶出して得た $TiO_2 \cdot nH_2O$ 相は $2\theta=9.8$ に最強線をもつ結晶相である。この回折線は脱水に伴い高角度側へ移動する。300℃~450℃間でこの回折線は消失し、中間相へ移行する。この中間相は鋭い回折線が現れないことから含水相の構造が崩壊して生成した規則性の悪い相と推定される。600℃ではアナターゼの結晶化が始まっているが、これはDTAの4段階目の脱水終了と関係がある。

要するにチタニヤ水和物は加熱過程で次の相変換順序に従ってルチル相まで移行する。



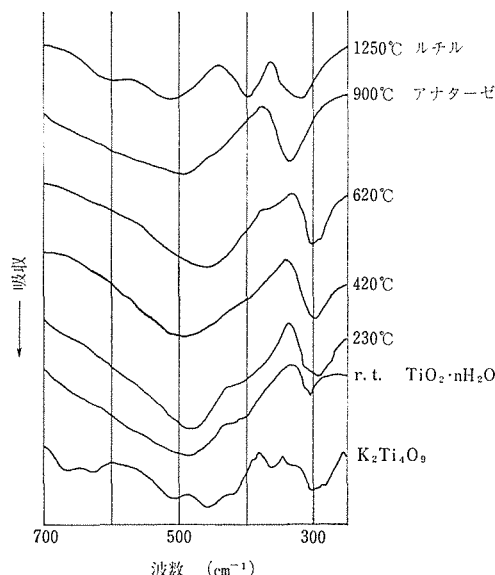


図20 チタニア水和物繊維の加熱によるアナターゼ及びルチルへの構造変換過程を示す IR スペクトル像

→ルチル相
1000°C

次に、この相変換過程の IR スペクトル観測結果を図20に示す、出発試料の $K_2Ti_4O_9$ 相については既に報告¹⁸⁾があり 510 cm^{-1} と 460 cm^{-1} の吸収帯は Ti—O 結合の伸縮振動、 300 cm^{-1} のそれは変角振動とされている。チタニア水和物は 490 cm^{-1} と 300 cm^{-1} に特徴的な吸収帯があり、 $K_2Ti_4O_9$ のスペクトル像と酷似することから前者は伸縮振動、後者は変角振動と解釈される。加熱に伴い 490 cm^{-1} の吸収帯は低波数側へ移行する傾向を示すが、 300 cm^{-1} のそれは変動しない。900°C で中間相から結晶化したアナターゼ相は 490 cm^{-1} と 335 cm^{-1} に特徴的な吸収帯を示すが、これらの波数値は従来報告¹⁹⁾²⁰⁾のものより低い値である。比較のため市販試薬では 540 cm^{-1} と 355 cm^{-1} に吸収帯を示した。本アナターゼを更に加熱してルチルへ相転移させた試料の吸収帯もまた文献値¹⁸⁾より低波値を示す。これら IR のスペクトル像の相違は製造履歴に関係している。

次に、チタニア水和物の脱水過程を O—H 伸縮振動に帰属する吸収帯を $3000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ の範囲で観測した。620°C までに脱水は完了しているが上記で示したような4段階を区別することは困難

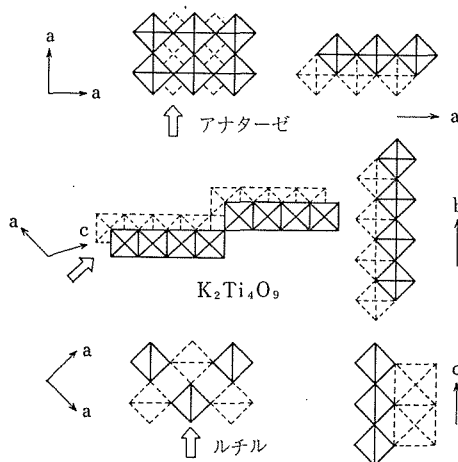


図21 $K_2Ti_4O_9$ 、アナターゼ及びルチル各相間の TiO_6 八面体連結様式の類似性と相変換の相関性

であった。

最後に構造的観点から $K_2Ti_4O_9$ 相と変換した TiO_2 相の相関性を検討すると図21のようになる。図の右側は左側の TiO_6 八面体の連結様式を矢印方向からみた場合で、横の連結は横方向に、縦の連結は上下方向にみた場合である。この結果から $K_2Ti_4O_9$ 相の全K成分を溶出するとルチルよりもまずアナターゼに移行するが、 TiO_6 八面体の連結様式の類似性から説明できそうである。実際に $K_2Ti_4O_9$ 相の繊維軸は b 軸であるが、アナターゼ相に移行すると a 軸と平行する。

7.1.6 水分吸着性¹⁸⁾²¹⁾

チタン酸カリウムの水分吸着性は化学的安定性の尺度としてみることができる。

図22はフラックスを使用しない乾式法で800°C 48時間焼成により合成した $K_2Ti_4O_9$ 粉末 (T—1A) とそれを蒸留水に室温で48時間浸漬後120°C で乾燥した試料 (T—2A) 及び蒸留水の代りに1N酢酸水溶液に室温で49時間浸漬後120°C で乾燥した試料 (T—3A) について大気中での吸湿量を測定した結果である。化学量論的組成の $K_2Ti_4O_9$ 粉末は20時間で3.5% ($K_2Ti_4O_9 \cdot 0.8 H_2O$) 増量して一次飽和し100時間後でも変化しなかったが、700時間経過後では9.0% ($K_2Ti_4O_9 \cdot 2H_2O$) に達した。これを120°C で脱水処理した後では1時間で3.5%、20時間で8%、70時間で9.2%に復水した。T—2A 及び T—3A 試料の風乾

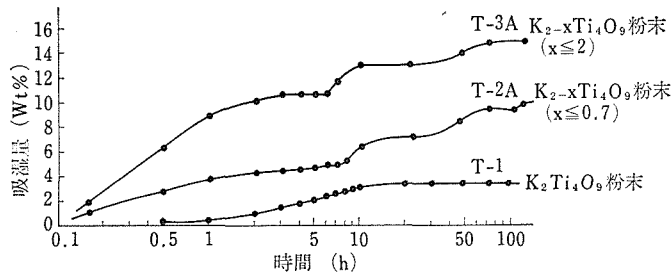


図22 乾式法で合成した $K_2Ti_4O_9$ 相 (T-1), それを蒸留水で室温において48時間浸漬後120℃で乾燥した試料(T-2A) 及び 1N酢酸水溶液で室温において48時間浸漬後120℃で乾燥した試料(T-3A)の吸湿曲線

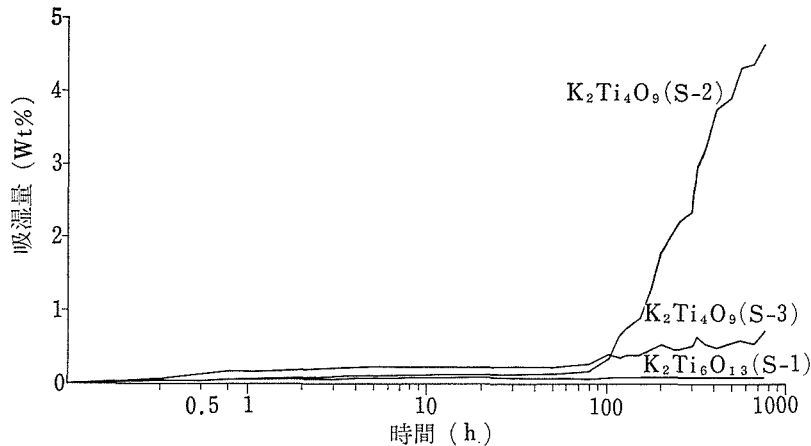


図23 フラックス法で合成した $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維と $K_2Ti_4O_9$ 相繊維の吸湿曲線。(S-1は1200℃より900℃, S-2は1100℃より900℃, S-3は1000℃より900℃まで4℃/hの速度で徐冷した。

表5 吸水試験に用いた繊維

	徐冷温度* (℃)	合成繊維の 化学組成	平均繊維長 (mm)
S-1	1200→900	$(K_2O)_{0.94} \cdot 6TiO_2$	0.3
S-2	1100→900	$(K_2O)_{0.97} \cdot 4TiO_2$	2.5
S-3	1000→900	$(K_2O)_{0.99} \cdot 4TiO_2$	0.1

* 徐冷速度は 4℃/h

体を 120℃ で脱水するとそれぞれ 12.1% ($K_{2-x}Ti_4O_9 \cdot 2.8H_2O$; $x < 0.7$) 及び 16.4% ($K_{2-x}Ti_4O_9 \cdot 3.8H_2O$; $x < 2$) の減量を示した。その復水曲線が図22中に示されている。要するに、大気中での水分吸着量は水及び酸処理により K 成分を溶出すると、それに比例して増大する傾向を示す。120℃での熱処理の場合は脱水-復水反応はいずれも可逆的であるが、500℃以上では T-1 を徐いて復水現象が構造変化を伴い消滅した。

フラックス法により合成した $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維と

$K_2Ti_4O_9$ 繊維について大気中に放置して吸湿性を測定し、粉体試料と比較した。用いた試料の製造履歴、組成、繊維長を表5に示す。吸湿による重量増加の挙動を図23に示す。 $K_2Ti_6O_{13}$ 相は全く吸湿性を示さない。 $K_2Ti_4O_9$ 相繊維は製造履歴により異なる挙動を示すことが判明した。特に 100 時間経過後 1100℃より徐冷して作成した繊維は急激に吸湿性が增大するが、1000℃より徐冷して作成した繊維は著しく吸湿性が劣る。 $K_2Ti_4O_9$ 相繊維の吸湿性の相違が製造履歴に起因するとすれば、吸湿性大の試料は徐冷効果により $K_2Ti_6O_{13}$ と K_2O 成分の会合反応で生成し成長したものであるが、吸湿性の著しく小さい試料は徐冷効果の小さい状態で生成したものであり、初生的な $K_2Ti_4O_9$ 相繊維でほとんど成長していない。焼成法合成粉体試料よりは明らかに繊維試料の方が吸湿性が小さく化学的に安定である。

7.1.7 結 論

- (イ) フラックス法によるチタン酸カリウムの合成相は出発組成、換言すれば熔融液の塩基性度及び反応温度依存性を示し、 $K_2Ti_6O_{13}$ と $K_2Ti_4O_9$ は単独相の生成領域を有する。
- (ロ) $K_2Ti_4O_9$ 相繊維は特定の出発組成、温度に対して成長領域を有する。 $(K_2O)_{1/4} \cdot TiO_2$ 組成で $1150^\circ C$ より徐冷した場合が最も長繊維化する。
- (ハ) K_2MoO_4 及び K_2WO_4 フラックスの熔融液の塩基性度は MoO_3/K_2O 又は WO_3/K_2O のモル比及び TiO_2/K_2O のモル比により制御でき合成相を選択することができる。
- (ニ) チタン酸カリウムのフラックス反応は固相の TiO_2 粒子へ液相の K_2O 成分が拡散し、成層反応する固-液界面反応である。固-液界面反応の内容は出発組成として $(K_2O)_{1/4} \cdot TiO_2$ を用いれば $2K_2Ti_6O_{13(s)} + K_2O_{(l)} \rightleftharpoons 3K_2Ti_4O_{9(s)}$ 式に従う解離-会合反応である。低温では会合反応が優勢で $K_2Ti_4O_9$ 相を生成し、高温では解離反応が優勢で $K_2Ti_6O_{13}$ 相を安定に生成する。
- (ホ) $K_2Ti_4O_9$ 相繊維は(ロ)の結論から $2K_2Ti_6O_{13} + K_2O \rightarrow 3K_2Ti_4O_9$ 式に従う会合反応が徐冷効果により促進するとき最も長繊維化する。一方、 $K_2Ti_6O_{13}$ 相繊維の成長は解離-会合反応に従わない。
- (ヘ) $K_2Ti_6O_{13}$ 相の成長は固-液界面反応により生成後サイズ効果により溶解-析出反応に移行して成長する。
- (ト) $K_2Ti_4O_9$ 相繊維中のK成分の一部を酸類で溶出するとき溶出力の強い順序は塩酸>硝酸≈硫酸>蔞酸>蟻酸>酢酸である。
- (チ) $K_2Ti_4O_9$ 相繊維中のK成分の一部を酢酸水溶液で溶出し、 $700^\circ C$ 以上で加熱処理すれば繊維状態を保持したまま構造変換し、 $K_2Ti_6O_{13}$ 相繊維を生成することができる。
- (リ) $K_2Ti_4O_9$ 相繊維中の全K成分を塩酸水溶液で溶出すれば結晶質チタニヤ水和物 ($TiO_2 \cdot nH_2O$) が繊維状態を保持したままで生成する。これを $700^\circ C \sim 900^\circ C$ で焼成すればアナターゼ繊維が得られる。
- (ス) $K_2Ti_6O_{13}$ 相は吸湿性がないが、 $K_2Ti_4O_9$ 相は吸湿性を示し、その吸湿量、吸湿挙動は、粉体、繊維、製造履歴などにより相違する。

参 考 文 献

- 1) E. K. Belyaev, et al. : Inorg. Mater., **10**, 395 (1974)
- 2) A. J. Eastal and D. J. Udy : High Temp. Sci., **4**, 487 (1972)
- 3) 清水紀夫・柳田博明・橋本甲四郎 : 窯協誌, **86**-8 339 (1978)
- 4) K. L. Berry, et al. : J. Inorg. Nucl. Chem., **14**, 231 (1960)
- 5) H. Cid-Dresdner and M. J. Buerger : Z. Kristallogr., **117**, 411 (1992)
- 6) 斎藤肇, 田草川信雄 : 工化, **67**, 297 (1964)
- 7) A. J. Eastal and D. J. Udy : J. Mater. Sci., **8**, 1171 (1973)
- 8) 武藤文夫, 国富稔 : 工化, **65**, 1775 (1962)
- 9) 滝貞男, 田中桂子 : 工化, **66**, 417 (1963)
- 10) 清水紀夫, 橋本甲四郎, 柳田博明 : 窯協誌, **83**, 305 (1975)
- 11) 清水紀夫, 橋本甲四郎, 柳田博明 : 窯協誌, **84**, 36 (1976)
- 12) A. M. Shams El Din and A. A. El Hossary : J. Electroanal. Chem., **9** 349 (1965)
- 13) 藤木良規, 太田進啓 : 窯協誌, **87**-3 168 (1979)
- 14) M. Dion, Y. Piffard and M. Tournoux : J. Inorg. Nucl. Chem., **40** 917 (1978)
- 15) A. Verbaere and M. Tournoux : Bull. Soc. Chim. France, [4] 1237 (1973)
- 16) 藤木良規, 太田進啓 : 窯協誌, (投稿中)
- 17) 武藤文夫 : 山梨大学(工)研究報告, **25** 95 (1974)
- 18) 武藤文夫, 中込恒雄, 滝 貞男 : 窯協誌, **86** 443 (1978)
- 19) 藤木良規, 泉 富士夫, 大坂俊明, 渡辺 遼 : 窯協誌, **85**-10 475 (1977)
- 20) N. T. McDevitt and W. L. Baun : Spect. Acta, **20** 799 (1964)
- 21) W. B. White and R. Roy : Am. Miner., **49** 1970 (1964)
- 22) 太田進啓, 藤木良規 : 窯協誌, (投稿中)

7.2 $FeTiO_3$ 及び $MnTiO_3$ 単結晶のフラックス育成

7.2.1 緒 言

多原子価元素を含む化合物単結晶の育成には雰囲気制御により原子価を制御することが必要である。本実験では Fe^{II} と Mn^{II} に注目し、イルメナ

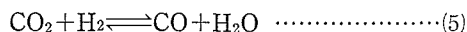
イト (FeTiO_3) 及びパイロフアナイト (MnTiO_3) の単結晶を育成すること, それに伴って原子価制御技術を確立することが目的である。

最近, FeTiO_3 単結晶は太陽光利用開発の一環として水の光分解用電池の電極材料の研究から Ginley and Baughman¹⁾ による育成の報告があり, MnTiO_3 単結晶は磁性研究の興味から Stickler and Heller (1962)²⁾, Barsukova ら (1973)³⁾, Wanklyn ら (1976)⁴⁾ により育成されている。

得られた単結晶については原子価制御がどの程度行われたか評価する必要がある, EPMA の特性 X 線を用いて化学シフトからその検討を試みた。

7.2.2 実験方法

フラックス法の酸素分圧 (Po_2) 制御技術は, 酸化チタンのマグネリ相 ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) 単結晶合成に成功した Berkes ら (1965)⁵⁾, Bartholomew and White (1970)⁶⁾, Roy and White (1972)⁷⁾ などの方法が有役である。それは $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$ 系フラックスを用いて一定の温度及び Po_2 下でフラックスを蒸発させて過飽和状態に至らしめ, 結晶を育成する方法である。 Po_2 はガス混合器の中で CO_2 と H_2 ガスの混合比 (実際は流量比) を変えることにより制御することができる⁸⁾。それは次の平衡が成り立つことから,



(5)及び(6)式の平衡定数をそれぞれ K_1 , K_2 , 初期のガス混合比 $R = \text{P}_{\text{CO}_2}/\text{P}_{\text{H}_2}$ とすれば次式が導入される。

$$\text{Po}_2 = K_2 \frac{1}{4} \left[R - 1 + \sqrt{(1-R)^2 + \frac{4R}{K_1}} \right]^2 \quad \cdots (7)$$

結局, 平衡定数さえ既知であれば Po_2 は R だけの関数となる。実験に使用したガス混合機を図24に示す。

6 kW の炭化珪素発熱体電気炉と 30 ml 白金つるばを使用し, 育成後のフラックスは硝酸水溶液で溶解して結晶を分離した。

7.2.3 徐冷法による単結晶育成⁹⁾

フラックス法の中で最も一般的で効果的な結晶育成は徐冷法であるが, 一定の CO_2/H_2 混合比では温度により Po_2 が変化するため, それにより原子価状態が影響を受ける場合は適用できない。しかし, 本実験で問題としている $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}$ 及び

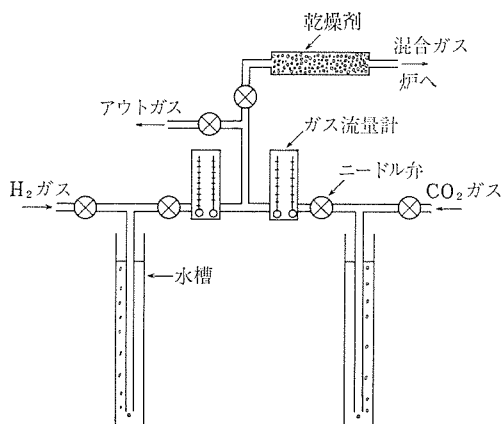


図24 酸素分圧制御用ガス混合機

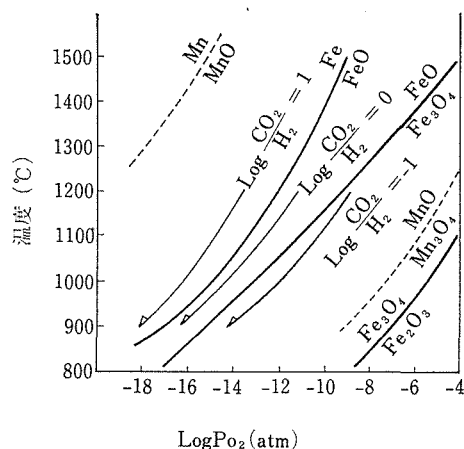


図25 Fe-O系及びMn-O系の $T\text{-Po}_2$ 相図と CO_2/H_2 の定混合比曲線に沿うフラックス法徐冷過程の位置づけ

$\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}$ の安定領域を形成する相境界, 換言すれば Fe/FeO 及び $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ の平衡曲線, Mn/MnO 及び $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ の平衡曲線が温度対, Po_2 に対して CO_2/H_2 の定比混合曲線とほぼ平行するため, 徐冷法を適用することができる。もちろん, 徐冷により Po_2 は変化するが Fe^{II} 及び Mn^{II} の原子価状態には影響しない。その関係を図25に示す。次に Fe^{II} と Mn^{II} の原子価状態は制御できるとしても Ti^{IV} の原子価状態に対しても同様な問題がある。当然 Ti^{IV} は Po_2 の影響を受はけるが, 最少限度, ルチル構造の $T\text{-Po}_2$ 安定領域内で合成することである。ルチル相とマグネリ相の境界は既に報告⁵⁾⁶⁾ されている。その関係を示すと図26のようになる。この場合にマグネリ相の境界線と

表6 $\text{Log CO}_2/\text{H}_2=0$ のガス混合比におけるイルメナイトの徐冷合成条件と結果

$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ (モル%)	$(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1/3} \cdot \text{TiO}_2$ (モル%)	$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1/2} \cdot \text{TiO}_2$ (モル%)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (モル%)	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	産 物*
45	—	—	55	1200→840	$I\ell_{(t)} \gg I\ell_{(co)} > R_{(n)}$
47	—	—	53	1200→900	$I\ell_{(t)} \gg I\ell_{(co)} > R_{(n)}$
—	45	—	55	1200→960	$I\ell_{(t)} \gg I\ell_{(co)} > R_{(n)}$
—	50	—	50	1200→950	$I\ell_{(t)} \gg I\ell_{(co)} > R_{(n)}$
—	—	40	60	1200→900	$I\ell_{(t)} \gg I\ell_{(co)} > R_{(n)}$
—	—	47	53	1100→840	$I\ell_{(t)} \gg I\ell_{(co)} > R_{(n)}$

$I\ell_{(t)}$: 板状イルメナイト, $I\ell_{(co)}$: 八面体形イルメナイト, $R_{(n)}$: 針状ルチル

表7 $\text{Log CO}_2/\text{H}_2=1, 0, -1$ の種々ガス混合比におけるパイロファン石の徐冷合成条件と結果

$\text{MnO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ (モル%)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (モル%)	$\text{Log CO}_2/\text{H}_2$	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	Log PO_2	結 晶 (mm)
50	50	1	1200→950	— 9.0→—13.2	15×10 赤かっ色
50	50	0	1100→920	—12.8→16.0	5×5 "
50	50	0	1100→940	—12.8→15.4	10×5 "
50	50	—0.7	1100→920	—11.2→14.5	3×3 "
50	50	—1	1100→950	—15.0→17.2	5×5 赤かっ色及び緑色
50	50	—1	1100→950	—15.0→17.2	5×5 赤かっ色及び緑色

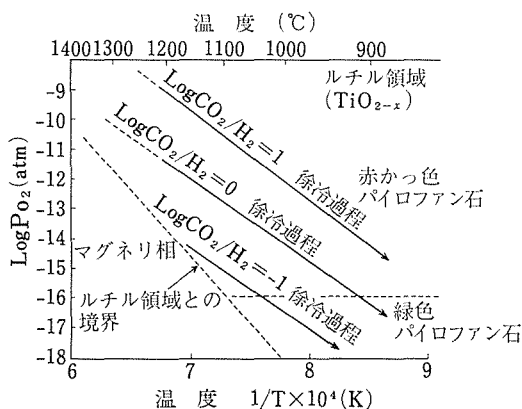


図26 ルチル構造安定領域内の CO_2/H_2 定混合比曲線に沿うパイロファナイト単結晶育成のフラックス法徐冷過程の位置づけ

CO_2/H_2 の定比曲線は完全な平行を示さない。

イルメナイト単結晶は図25の FeO 安定領域内の $\text{Log CO}_2/\text{H}_2=0$ の一定混合比で1200 $^{\circ}\text{C}$ から900 $^{\circ}\text{C}$ 付近まで4 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の速度で徐冷して育成した。 PO_2 は $10^{-11.5} \sim 10^{-16.3}$ 付近まで変化することになる。結果を表6に示す。鉄成分として FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 を区別して使用したが、合成相の種類に変化はなく、黒色板状イルメナイト

黒色八面体状イルメナイト及び帯淡青色針状のルチルがいずれも生成した。しかし、 FeO を使用すると比較的 多量の板状イルメナイトが生成した。板状イルメナイトが最も大きな結晶で得られその最大は $4 \times 4 \times 0.5 \text{ mm}^3$ であった(図27)。板状イルメナイトの代表的晶相は $\{0001\}$, $\{0112\}$ $\{1011\}$ 面からなり、八面体状の良く発達した面は $\{0001\}$, $\{0112\}$ 面であった。針状ルチルは鉄成分の種類よりも徐冷の終点温度に影響された生成量を示し、低温、すなわち PO_2 の低い状態ほど量が多かった。針状ルチルの晶相は $\{110\}$ と $\{111\}$ 面からなる。代表的板状イルメナイトの格子定数は $a=5.085 \text{ \AA}$, $c=14.083 \text{ \AA}$ であった。

板状イルメナイト単結晶の表面は微分干渉顕微鏡で観察すると比較的平坦である。典型的な渦巻成長層は観察されないが、渦巻成長丘は普遍的に観察される。いずれにしても成長晩期にはラセン転位を媒介とした Frank 機構が成長の主役であったことを物語っている。

パイロファナイト単結晶は図25及び図26の中で示している種々なガス混合比において1100 $^{\circ}\text{C}$ から950 $^{\circ}\text{C}$ 付近まで4 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の速度で徐冷して育成した。その結果を表7に示す。もちろん、 FeO に比較して MnO の安定領域が図25で示すように

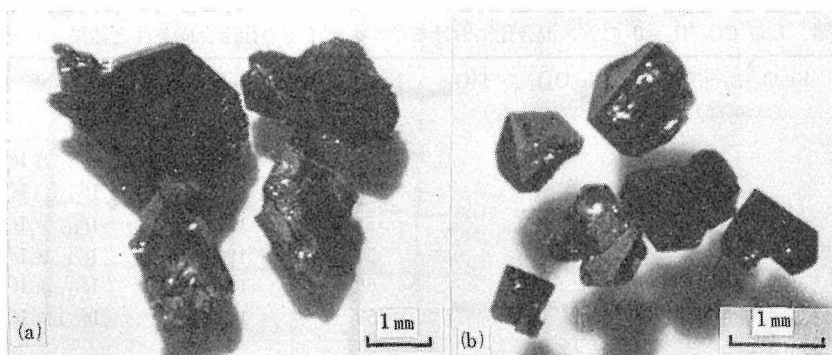


図27 FeO安定領域内($\text{Log CO}_2/\text{H}_2=0$ において) でフラックス法で 1200°C より 880°C まで徐冷して育成したイルメナイト単結晶: (a) 板状 (b) 八面体状

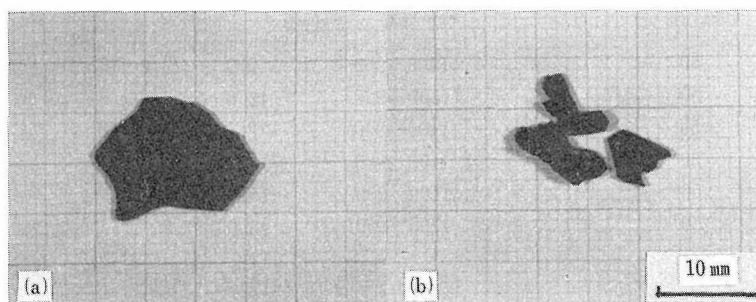


図28 MnO 安定領域内でフラックス徐冷法により育成したパイロファナイト単結晶:
(a) $\text{Log CO}_2/\text{H}_2=1$ において 1200°C より 950°C まで徐冷して得た赤かっ色結晶
(b) $\text{Log CO}_2/\text{H}_2=1$ において 1100°C より 950°C まで徐冷して得た緑色結晶

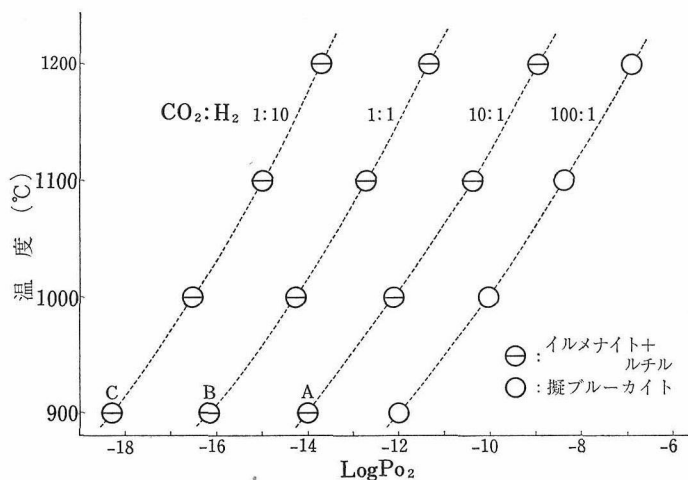


図29 温度— P_{O_2} とイルメナイトの生成領域

広いためにガス混合比を $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/10 \sim 10/1$ の範囲内で使用することができる。 P_{O_2} が大体 $10^{-16}(\text{atm})$ より高い領域で得られた結晶は赤かっ色薄板状であるが、 P_{O_2} が $10^{-16}(\text{atm})$ よりも低下すると緑色板状の結晶が生成する (図28)。

時には1個の結晶の中で両色の帯状分布が観測され、中心部が赤かっ色で周辺部が緑色である。パイロファナイトの晶相はイルメナイトと同じで、 $\{0001\}$ 面が最も発達するが、少量の厚板状も出現し $\{0001\}$ 面の他に $\{1011\}$ や $\{0112\}$ 面も発達する。

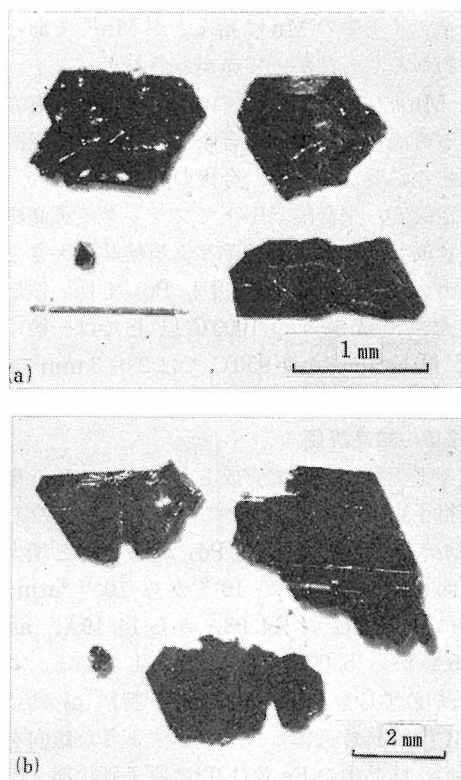


図30 一定温度の平衡酸素圧下で育成したイルメナイト及びパイロファナイト単結晶：
(a) 900°C, $10^{-16.4}$ (atm), 340 時間で育成したイルメナイト単結晶, (b) 950°C, $10^{-16.9}$ (atm), 340 時間で育成したパイロファナイト単結晶

微量の淡色針状ルチルが共生することもある。代表的パイロファナイトの格子定数は $a=5.137\text{\AA}$, $c=14.287\text{\AA}$ であった。

7.2.4 平衡酸素圧下での単結晶育成

原子価状態を正しく制御した結晶合成では平衡酸素圧下で行う必要がある。一定温度, 平衡酸素圧下のフラックス蒸発法でイルメナイト及びパイロファナイト単結晶を育成しながら T- Po_2 相図を作成した。反応時間は240時間~340時間であった。

イルメナイトに対する相図を図29に示す。 FeTiO_3 中の Fe 及び Ti の混合原子価の問題を別にして鉱物学的な相の安定関係は温度と Po_2 の両因子に支配されている。 Po_2 の低い領域ではイルメナイトとルチルが共生し, Po_2 の高い領域では擬ブルーカイト単独相が生成するが両生成領域の境界は T- Po_2 に対するガスの混合比曲線と

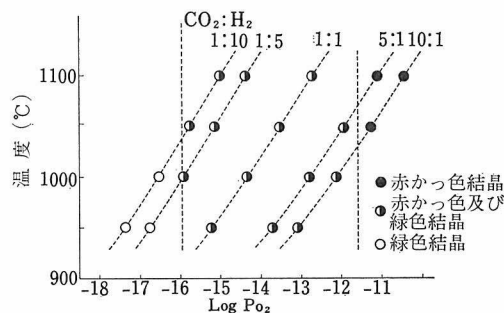


図31 温度- Po_2 とパイロファナイトの生成領域

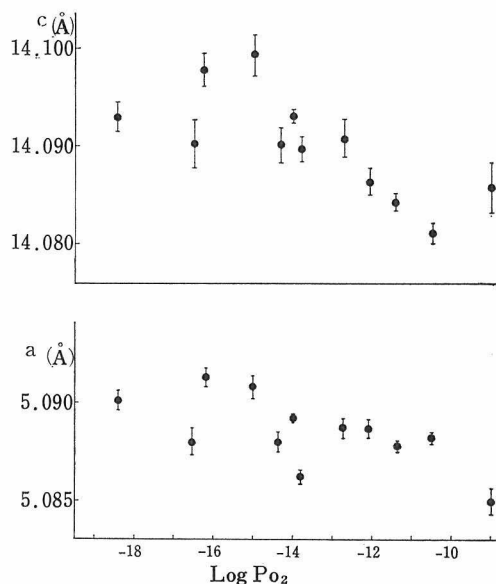


図32 イルメナイト結晶の格子定数と Po_2 の相関性

平行している。図25の中で示せば $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 平衡曲線とはほぼ平行することから Fe^{II} の原子価状態が有効に制御されているものと解せられる。ルチルがイルメナイト領域で共生する問題は TiO_2 との反応で, TiO_2 成分が FeO 成分に対して過剰になるためである。その原因に Po_2 の関与を考慮するとルチルの析出に見合う量だけ Fe が安定に析出している可能性がある。徐冷法の中でもすでに述べたように低温で Po_2 の低い領域ほどルチルの生成量が多い傾向はそれで説明できる。武井¹⁰⁾はイルメナイトのメルト成長の際に $\text{CO}_2/\text{H}_2 < 10$ の場合に Fe の析出を認めている。

一定温度の平衡酸素圧下でフラックス蒸発法により育成したイルメナイト単結晶の大きさは低温領域で Po_2 の低い方が大きく成長し, 図29の中で1000°C 以上では一般に 1mm^2 以下であったが,

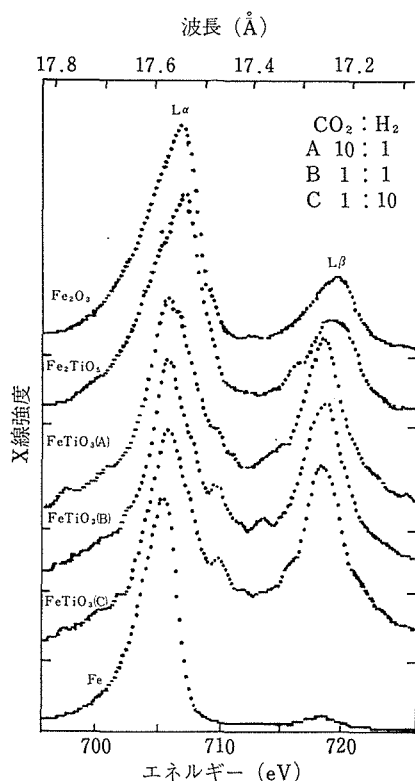


図33 EPMAによるFe-L α 及びL β 特性X線の波長およびプロファイルとEe価数との相関性

900℃では1~2mm²程度まで成長した(図30)。

パイロファナイトに対する相図を図31に示す。非常に大きな特徴は結晶が色により区別されることであり、赤かっ色結晶と緑色結晶の2種類があり、色は明らかにPo₂だけに依存している。結晶の色で生成領域を示すとPo₂が10^{-11.5}atm以上の高い側で赤かっ色結晶、10^{-11.5}~10^{-16.0}atm範囲では両色結晶が共存し、10^{-16.0}atm以下では緑色結晶となる。色の異なる原因はMnの原子価がPo₂により変化しているためと思われる。MnOは緑色であることから少なくとも緑色パイ

ロファナイト中のMnは殆んどがMn^{II}であろうと思われる。したがって赤かっ色パイロファナイトはMn^{II}よりも酸化数の高いMnが含有されている可能性があり、混合原子価の割合で相図を作成する必要があるが、今後の課題である。

一定温度、平衡酸素圧下でフラックス蒸発法により育成したパイロファナイト単結晶の大きさはイルメナイトと同様に温度もPo₂も低い領域の方が大きく成長し、1000℃以上では一般に1mm²以下であったが950℃では2~3mm²まで成長した(図30)。

7.2.5 結晶評価

種々平衡酸素圧下で育成したイルメナイト単結晶の格子定数を図32に示す。a₀よりもc₀の方が変動が大きく、いずれもPo₂が低いほど増大する傾向を示す。Po₂が10⁻⁹から10^{-18.5}atmの変動に対してc₀は14.08Åから14.10Å、a₀は5.085Åから5.092Åまで増大している。この増大は必ずしも直線的でなく、特にc₀はPo₂が10⁻¹⁵atm付近にピークを示すような傾向を有するが、結晶中のFe及びTiの原子価状態との関係は不明である。全体として格子定数がPo₂と比例することから単位容積もPo₂の低下に伴い増大するが、結晶密度は減少する。

次に種々平衡酸素圧下で育成したイルメナイトであるためにFe成分について厳密に評価できれば、Fe^{II}とFe^{III}の混合状態とPo₂との相関性を検討する必要がある。本実験ではFisher(1965)¹¹⁾、Albee and Chodos(1970)¹²⁾、O'Nions and Smith(1971)¹³⁾らの方法に基づいてEPMAを使用し、FeのL α 及びL β 線の波長シフトとその強度比から検討¹⁴⁾した。表8と図33に測定結果を示す。

表中のABC3種のイルメナイトは図29中にABCとして示している合成条件、すなわち900℃で

表8 Fe-L α 及びL β 線の波長とL β /L α 強度比

	L α		L β		強度比 L β /L α
	エネルギー(eV)	波長Å	エネルギー(eV)	波長Å	
Fe ₂ O ₃	706.4	17.553	719.2	17.241	0.32
Fe ₂ TiO ₅	706.6	17.549	719.1	17.244	0.42
FeTiO ₃ (A)	705.5	17.576	718.2	17.265	0.78
FeTiO ₃ (B)	705.5	"	718.3	17.263	0.78
FeTiO ₃ (C)	705.5	"	718.2	17.265	0.81
Fe	705.2	17.584	718.3	17.263	0.05

表9 イルメナイトの化学分析

		Log P_{O_2} (atm)	理 論 値			分 析 値				実験式
			Fe	Ti	O	Fe ^{III}	Fe ^{II}	Ti	O*	
A	FeTiO ₃	-14.4	36.80	31.57	31.63	3.6	34.3	31.1	31.1	Fe _{1.05} TiO _{3.00}
B	"	-16.4	"	"	"	0.5	35.9	32.0	31.7	Fe _{0.98} TiO _{2.98}
C	"	-18.4	"	"	"	0.1	36.3	32.5	31.1	Fe _{0.96} TiO _{2.86}

分析者：無機材質研究所技術課 小林美智子

* 酸素は100%から Fe と Ti を差し引いた残りとして計上した。

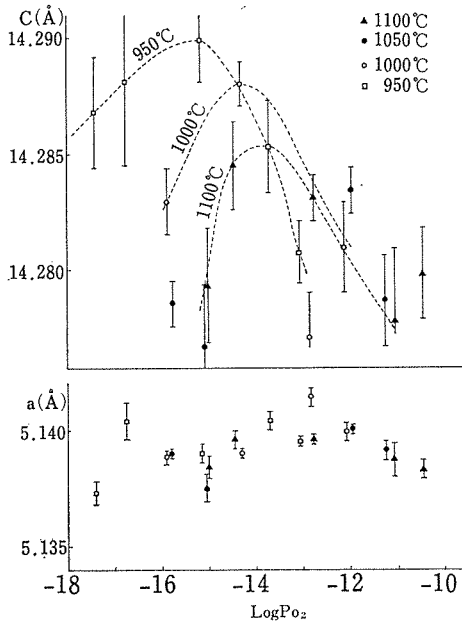


図34 パイロファナイト結晶の格子定数と P_{O_2} 及び合成温度との相関性

平衡 P_{O_2} は A = $10^{-14.4}$ atm, B = $10^{-16.4}$ atm, C = $10^{-18.4}$ atm, から得られたものである。この合成条件を図25の Fe-O 系の中で検討するとBだけは Fe^{II} として安定な条件にあるが、特に A については Fe^{III} の混在が可能である。表8で示す重要なことは Fe^{III} に対して Fe₂O₃ と FeTiO₃ を比較すると波長シフト及び $L\beta/L\alpha$ 強度比の差が明瞭に現れることである。これは構成元素の影響を強く受けるためである。したがって、イルメナイト中の Fe と比較する場合には Fe₂O₃ よりも FeTiO₃ 中の Fe の方が有効である。結果として A, B, C 3種のイルメナイトについては Fe-L α 線の波長シフト, $L\beta/L\alpha$ 強度比とも変化が認められなかった。そこで、同じ試料を湿式分析で Fe^{II} と Fe^{III}

表10 パイロファナイト単結晶の焼戻しによる色の变化

番号	温度 (°C)	P_{O_2} (atm)	期間 (時間)	焼戻し前→焼戻し後
	1000°C	$10^{-12.0}$	160	緑色→赤かっ色
	1050°C	$10^{-15.2}$	160	赤かっ色→赤かっ色
	1000°C	$10^{-16.5}$	160	赤かっ色→赤かっ色
	1050°C	H ₂ ガス	45	赤かっ色→緑かっ色

の含有状態を定量的に調べた結果を表9に示す。表9では P_{O_2} と Fe^{III} 及 Fe^{II} の相関性が明瞭である。A試料には Fe^{III} が 3.6 wt%, B試料では 0.5 wt% 含有しているがこの程度の差では現在の EPMA で化学シフトから定性的にも求めることは不可能である。なお、表9から Fe^{III} を含むイルメナイトは他の試料と比較して Ti が少なく、Fe が多いが、たぶん Fe^{III} は Ti の席の一部を占有している可能性がある。

Fe-L α 線のプロファイルについて非対称指数を求めて検討したが、十分な結論を得るに至らなかった。

種々平衡酸素圧下で育成したパイロファナイト単結晶の格子定数を図34に示す。 P_{O_2} 変化に対する c の変動は大きい、 a は非常に小さい。 c の値は合成温度と P_{O_2} の両因子により影響を受けている。いずれの温度からの c 値も P_{O_2} に対しては山状の曲線変動を示し、ある P_{O_2} に頂点を有する。その頂点の P_{O_2} 値は温度により異なり、低い温度ほど低く、その頂点の c 値は逆に低い温度ほど高い傾向がある。このような格子定数と P_{O_2} の相関性を示す原因については今後の詳細な研究が必要である。

特にパイロファナイト結晶の色と P_{O_2} の相関性については述べたが、Mn の価数と色と P_{O_2}

の相関性を示す必要がある。最も簡単な単結晶の焼戻し実験で、 Po_2 と色の変化を調べた結果を表10に示す。緑色結晶はより高い Po_2 領域で焼戻すと簡単に赤かっ色に変わる。これは $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ の価数変化に関係があると思われる。一方、赤かっ色単結晶は緑色結晶生成領域の Po_2 で焼戻しても緑色に変化し難い、そこで赤かっ色結晶を 1050°C , 45時間水素還元した結果、完全な緑色ではないが帯緑かっ色に変化した。Mn の価数と色と Po_2 の相関性を確立することが今後重要である。

7.2.6 結論及び今後に残された問題

(1) 結論

- (イ) CO_2/H_2 混合ガスを用いた Po_2 制御を、フラックス法に適応し、 FeO , MnO , ルチル構造安定領域内で徐冷法によりイルメナイト及びパイロファナイト単結晶を育成した。
- (ロ) イルメナイトには板状結晶と少量の八面体状結晶があり、前者は $\{0001\}$, $\{0112\}$, $\{1011\}$ 面、後者は $\{0001\}$, $\{0112\}$ 面が良く発達する。
- (ハ) パイロファナイトは $\{0001\}$ 面の発達した薄板状結晶である。赤かっ色結晶と緑色結晶の2種類がある。
- (ニ) 温度一定、平衡酸素圧下でフラックス蒸発法によりイルメナイト及びパイロファナイト単結晶を育成しながら相図を作成した。
- (ホ) Po_2 の低い領域ではイルメナイトとルチルが共生し、高い領域では擬ブルーカイト単独相が生成する。その領域の境界は温度と Po_2 に依存し、 CO_2/H_2 混合比曲線に平行してその混合比は 10/1 と 100/1 の中間に位置する。
- (ヘ) パイロファナイト結晶の色は Po_2 だけに依存し、 $10^{-11.5} \text{ atm}$ 以上では赤かっ色、 $10^{-11.5} \sim 10^{-16.0} \text{ atm}$ 範囲では赤かっ色と緑色の混合、 $10^{-16.0}$ 以下では緑色の領域を形成する。
- (ロ) イルメナイト結晶の格子定数は Po_2 変化に対して a よりも c の変動が大きく、 Po_2 の低下に伴い増大するが、直線的ではなく、 $\text{Po}_2 = 10^{-15} \text{ atm}$ 付近にピークを示すような傾向を示す。
- (ハ) イルメナイト中の Fe は Fe-O 系の中で示す FeO 安定領域では比較的 Fe^{II} の状態を保持している。 Fe_3O_4 安定領域内では $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ の比が大きくなる

(イ) パイロファナイト結晶の格子定数は a に比較して c が特に大きな変動を示し、合成温度と Po_2 に影響されて特異的傾向を示す。

(2) 今後に残された問題

イルメナイト及びパイロファナイト中の Fe 及 Mn の原子価を制御して単結晶をフラックス法で育成することは技術的に問題はないが、それは Ti を含む三元系であるため単なる Fe-O 系や Mn-O 系の相図の中の FeO や MnO 安定領域ではなくて Fe^{II} 及び Mn^{II} の原子価を考慮すれば更に限定された狭い領域になる。イルメナイトについては T と PO_2 に対して $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ 比及び $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ 比で相図を作成しておく必要があり、パイロファナイトについても着色と原子価状態は密接な相関性があり、T と PO_2 に対して、 $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ 比及び $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ 比で相図を確立することが重要である。そのためには原子価状態の簡便な分析方法を確立しなければならないが、時間的制約もあり結果を得るに至らなかった。

参考文献

- 1) D. S. Ginley and R. J. Baughman: Mat. Res. Bull. 11 1539 (1976)
- 2) J. J. Stickler and G. S. Heller: J. Appl. Phys. 33 1302 (1962)
- 3) M. L. Barsukova and V. A. Kuznetsov, and E. K. Malinovskaya: Soviet Phys. -Crystallogr. 18 1113 (1973)
- 4) B. M. Wanklyn, F. R. Wonder and W. Davison: J. Mat. Sci., 11 1607 (1976)
- 5) J. S. Berkes, W. B. White and R. Roy: J. Appl. Phys., 36 3276 (1965)
- 6) R. F. Bartholomew and W. B. White: J. Cryst. Growth, 6 249 (1970)
- 7) R. Roy and W. B. White: J. Cryst. Growth, 13/14 78 (1972)
- 8) L. S. Darken and R. W. Gurry: J. Am. Chem. Soc., 67 1398 (1945)
- 9) Y. Fujiki and Y. Ohtsuka: Jour. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., 72 394 (1977)
- 10) 武井文彦: 第22回人工鉱物討論会要旨集, 63 (1977)
- 11) D. W. Fisher: J. Appl. Phys., 36 2048 (1965)
- 12) A. A. Albee and A. Chodos: Am. Miner., 55. 491 (1970)

- 13) R. K. O'Nions and D. G. W. Smith : Am Miner., 56 1452 (1971)
- 14) 大塚芳郎, 西田憲正, 奥寺 智, 藤木良規 : X線分析の進歩第11集, (印刷中)

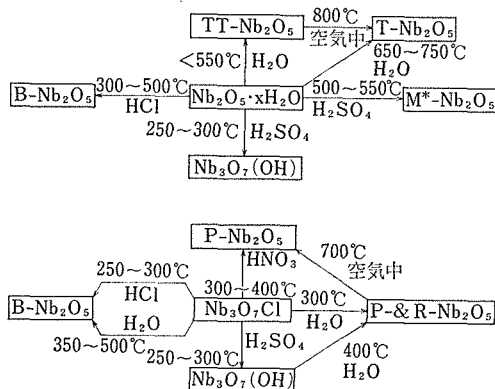


図35 純水と鉍酸によるニオブ酸, $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ の水熱処理. $P=15\sim100\text{ MPa}$, H_2SO_4 , 3.0 mol dm^{-3} ; HCl , 1.2 mol dm^{-3} ; HNO_3 , 1.4 mol dm^{-3} . $M^*-\text{Nb}_2\text{O}_5$ は結晶性の悪い $M-\text{Nb}_2\text{O}_5$ を示す.

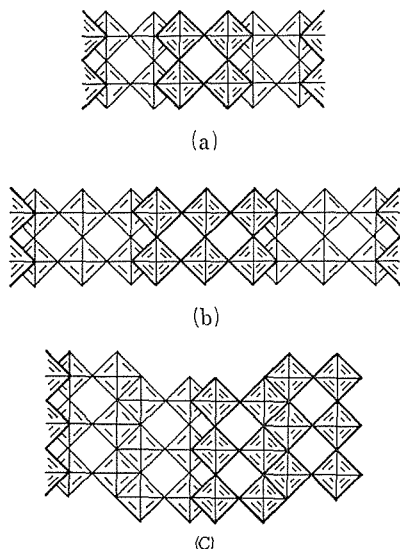


図36 (a) $\text{R}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, (b) $\text{Nb}_3\text{O}_7(\text{OH})$ および (c) $\text{P}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ の結晶構造.

7.3 ニオブ(V)とタンタル(V)の水熱化学

7.3.1 水熱条件下における酸化ニオブ(V)の多形と $\text{Nb}_3\text{O}_7(\text{OH})$ の結晶化^{1,2)}

Nb_2O_5 は少なくとも8種の多形をもつと言われているが, Nb_2O_5 の水熱合成の報告例はほとんど

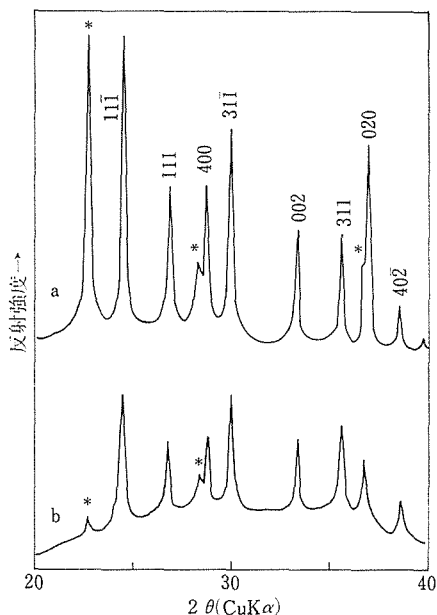


図37 1.2 mol dm^{-3} の塩酸中で得られた生成物のX線回折図形 ($\text{CuK}\alpha$). *印でマークした反射は δ 相に帰属される. (a) $T=620\text{ K}$, $t=117\text{ h}$. (b) $T=573\text{ K}$, $t=161\text{ h}$.

皆無に等しく, 600°C 以下の温度領域における Nb_2O_5 多形相の相対的安定度は全く解明されていない. また, 常圧下における Nb^{5+} の結晶性水酸化化合物単離の試みはすべて失敗に終わっている. 筆者らは近年水熱法を研究手段に用いてこれらの課題に取り組み, 一応の成果をおさめることができた.

出発物質として用いたニオブ酸, $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ 及 Nb_2O_5 の種々の多形の合成方法については, 参考文献1)と2)を参照していただきたい. 水熱反応の実験法は2章で詳述した等温処理法とほとんど同一なので, 省略する.

無定形ニオブ酸と $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ を出発物質とする水熱反応の概略を図35にまとめた. 反応物, 鉍化剤溶液及び反応温度を変えることにより, TT-, T-, B-, P-, R-, $M^*-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 及び $\text{Nb}_3\text{O}_7(\text{OH})$ を再現性良く作りわけられる. なお, ニオブ酸を硝酸で処理すると, 反応温度が 300°C から 500°C へ上昇するにつれ, 晶出相は $\text{P} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{M}^* \rightarrow \text{TT}$ というように複雑に移り変わっていくので, 図35から省いた.

$\text{R}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ は Gruehn³⁾ によって初めて合成されて以来報告のとだえていた, きわめて特殊な条件

下でのみ合成可能な多形である。R-Nb₂O₅は常にP-Nb₂O₅とともに結晶化した。これは明らかに、P相とR相の結晶構造が互いに類縁関係にあることを忠実に反映している⁴⁾(図36)。

純水中ではニオブ酸は溶液を経由せずに結晶化して、いわゆるTT-Nb₂O₅となる。こうして得られたTT相は少量のOH⁻を含んでおり、厳密に言えば純粋なNb₂O₅とみなすべきでない。空气中、800℃でこのTT相を加熱すると、H₂Oを放出してT-Nb₂O₅へ変化する。650℃以上の温度における水熱反応の場合T-Nb₂O₅が生成するのは、このような高温ではOH⁻を結晶格子中に保持しきれなくなるためであろう。

HClの存在が溶解・析出機構によるB-Nb₂O₅の晶出を著しく促進するのは、2種の出発原料に共通の現象である。Nb₃O₇Clを純水で処理すると($\theta > 350^\circ\text{C}$)B-Nb₂O₅が結晶化するのも、明らかにNb₃O₇Clの加水分解の結果生じたHClの働きによるものである。

Nb₃O₇(OH)はNb₃O₇F(低圧形)⁵⁾と同形の水酸化酸化物であって、針方晶系に属する。その格子定数は、 $a=2070\text{ pm}$, $b=382.3\text{ pm}$, $c=393.6\text{ pm}$ であった。図36に示したように、Nb₃O₇(OH)は(3 $\times\infty$)のReO₃型ブロックからなるせん断構造をもつ。Nb₃O₇(OH)を400~500℃において純水中で脱水させると、P-及びR-Nb₂O₅が生成する。これら3者は結晶構造上、互いにきわめて密接な関係にある(図36)。おそらくNb₃O₇(OH)の(3 $\times\infty$)ブロックは、トポタクティック機構によってP-及びR-Nb₂O₅の(2 $\times\infty$)ブロックへ化学変化するのであろう。

種々のNb₂O₅の多形相あるいはNb₃O₇(OH)とB-Nb₂O₅とを十分混合した後、1.2 mol dm⁻³の塩酸で等温処理すると、250~400℃の温度領域においてB-Nb₂O₅がゆっくりと成長していき、最終的に固相は完全にB-Nb₂O₅へ転化してしまう。すなわち、図35に記したB-Nb₂O₅以外の結晶相は、すべて準安定な条件下で生成したものとみなされる。Nb₂O₅の多形の消費速度を比較することによって見積った相対安定度の順序はP, R<TT, H, N<T<Bであった。

7.3.2 酸化タンタル(V)の新多形, ϵ -Ta₂O₅⁶⁾

Ta₂O₅には α 及び β の二形が知られており、

β -Ta₂O₅は1633 Kで α -Ta₂O₅に転移する⁷⁾。両者とも八面体と五角両錐の配位多面体が構造の基本単位となっている。金属の周囲にO²⁻が6個配位した八面体のみで組み立てられている構造を持つNb₂O₅の多形が数種類知られているのに対し⁴⁾、Ta₂O₅の場合このような多形相はまだ発見されていない。

無定形タンタル酸を570~620 Kにおいて1.2 mol dm⁻³の塩酸で処理することによって、筆者らはTa₂O₅の新多形 ϵ -Ta₂O₅の合成に成功した。 ϵ -Ta₂O₅はB-Nb₂O₅⁸⁾と同形で、単斜晶系に属する($a=1279\text{ pm}$, $b=485.6\text{ pm}$, $c=552.7\text{ pm}$, $\beta=104.3^\circ$)。 ϵ -Ta₂O₅構造中のすべてのTa⁵⁺は6配位であって、その単位格子は、稜共有で結びついた4対の[TaO_{3/2}O_{3/3}]八面体を含む。

ϵ -Ta₂O₅とB-Nb₂O₅(前節参照)の析出過程において、母液中に溶存しているCl⁻が決定的な役割を演じているのは確実である。 ϵ -Ta₂O₅の析出に付随して、いわゆる δ 相⁹⁾の生成が必ず起こってしまう(図37)。 δ 相はTT-Nb₂O₅に相当するTaの化合物で、OH⁻を少量含んでおり、TT-Nb₂O₅同様固体状態を保ったまま生成した(凝縮系での結晶化)と考えられる。

ϵ -Ta₂O₅は空气中、1160 K以上で加熱すると、非可逆的かつ徐々に β -Ta₂O₅へと転移する。Ta₂O₅の相図上に ϵ -Ta₂O₅の安定領域が存在するか否かに関しては、残念ながら現時点では解明されていない。

参 考 文 献

- 1) F. Izumi and H. Kodama : Z. Anorg. Allg. Chem., **440** 155 (1978).
- 2) F. Izumi and H. Kodama : Z. Anorg. Allg. Chem., **441** 196 (1978).
- 3) R. Gruehn : J. Less-Common Met., **11** 119 (1966).
- 4) A. D. Wadsley and S. Andersson : Perspectives in Structural Chemistry, Vol. 3, Eds. J. D. Dunitz and J. A. Ibers (John Wiley, 1970) p. 1.
- 5) S. Andersson : Acta Chem. Scand., **18** 2339 (1964).
- 6) F. Izumi and H. Kodama : J. Less-Common

Met., 63 305 (1979).

- 7) A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry (Oxford Univ. Press, 1975) p. 454.
- 8) F. Laves, W. Petter and H. Wulf: Naturwissenschaften, 51 633 (1964).
- 9) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Tantal, B 1 (Verlag Chemie, 1970) p. 30.

7.4 化学輸送法による ZrS_2 及び NbS_2 単結晶の育成¹⁾

ZrS_2 は CdI_2 型, NbS_2 は CdCl_2 型の層状構造化合物である. 前者は半導体, 後者は金属的電気特性を示すが, 最近は層間化合物としての特性改善, ZrS_2 の光電気化学的特性などの興味から多くの人達により研究^{2)~7)} されている. しかし単結晶合成に関する十分な報告がないためにそれを補う本研究の目的がある.

実験に使用した Zr は99.99%で直径3mmの金属棒, Nb は99.9%で直径1mmの金属線であり, 硫黄は粉末, ヨウ素はフレイク状でいずれも99.99%であった.

ZrS_2 及び NbS_2 単結晶は封入管方式を用いて構成元素とヨウ素輸送剤の化学輸送反応により育成した. 合成条件と育成の様子を図38に示す.

7.4.1 ZrS_2 単結晶の育成と表面観察

ZrS_2 単結晶の産状には2種類が存在する. 封入管中で一つは低温側, 他は高温側で成長する. 前者は高温側に向い[100]晶帯に沿って成長するため葉片状外形を呈す特徴を示す. 900℃帯から800℃帯への輸送, 384時間, ヨウ素濃度 8 mg/cm^3 の条件下で育成された最大結晶は $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ であった(図39(a)). 後者の高温帯で成長する産状の結晶は一般に低温帯で育成する場合よりも大きい. 800℃帯から900℃帯へ輸送, 840時間, ヨウ素濃度 6 mg/cm^3 の条件下で育成された最大結晶は $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ であった(図39(b)).

ある温度差における反応化学種の輸送の方向は反応エンタルピーのサインにより決定される. $T^2 > T_1$ の温度条件下で反応が発熱であれば $T_1 \rightarrow T_2$ へ輸送され, それが吸熱反応ならば逆に輸送される. 本実験では次の反応が知られている⁸⁾⁹⁾.

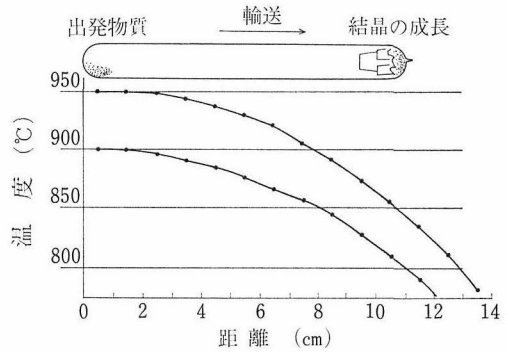


図38 反応器内の温度差と炉内温度分布の関係

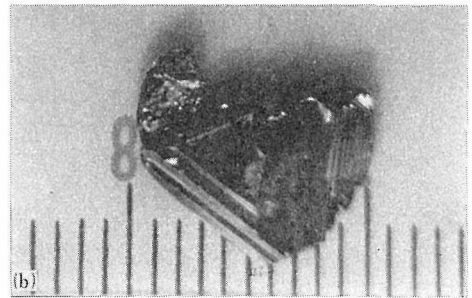
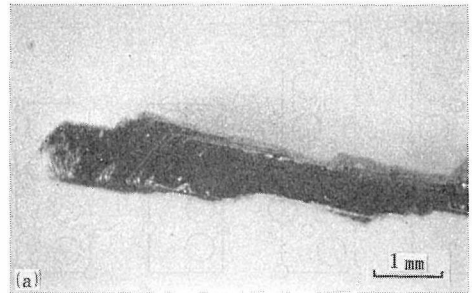


図39 低温側で成長した2H型 ZrS_2 単結晶(a)と高温側で成長した2H型 ZrS_2 単結晶(b).

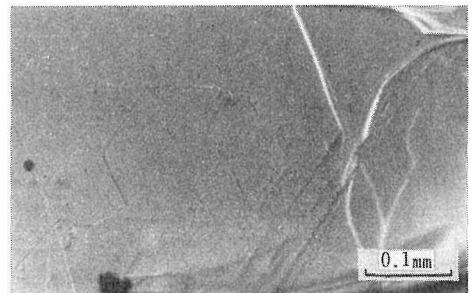
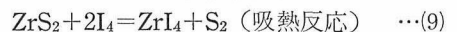
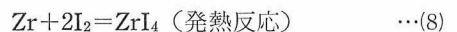


図40 ZrS_2 単結晶の {0001} 表面上の六角形状成長累積層と成長丘



輸送反応では一般に発熱反応と吸熱反応が同時

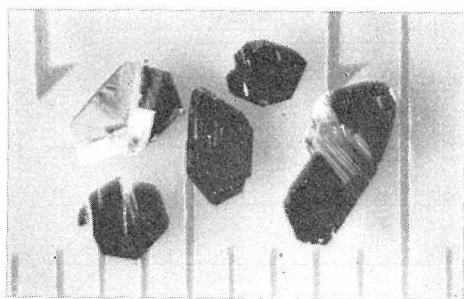


図41 950℃ 帯より 850℃ 帯へ輸送されて成長した
3R 型NbS₂単結晶

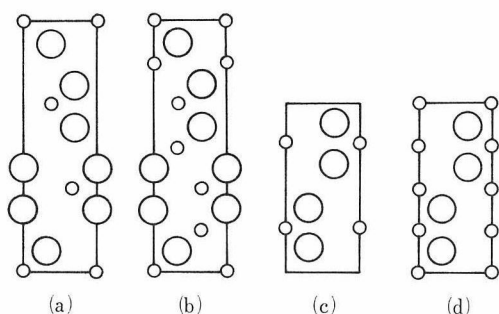


図42 NbS₂ と Nb_{1+x}S₂ 両多型の(11 $\bar{2}$ 0)面上の原子配列：(a)と(b)はそれぞれ NbS₂ の菱面体晶系と六方晶系；(b)と(d)は Nb_{1+x}S₂ のそれぞれ菱面体晶系と六方晶系。小円は Nb 原子，大円は S 原子を示す。

に参与するので非常に複雑である。結局、反応系の中の総エンタルピーのサインが重要な意味をもつ。本実験の場合の総エンタルピーのサインはヨウ素の濃度で変化した。換言すれば P_{I2}及び P_{ZrI4} の分圧が重要である。

得られた結晶の軸に沿う振動写真は2H-型、六方対称だけを示した。

ZrS₂ の {0001} 表面を微分干渉顕微鏡で観察した。産状の相違に関係なく平滑な表面を示すのが特徴である。まれに図40に示すような六角形状の累積成長層または成長丘が観察される。

7.4.2 NbS₂単結晶の育成と表面観察

NbS₂ 単結晶はヨウ素濃度に無関係にいつでも低温側へ輸送されて成長する。結晶は不規則集合体半自形で成長する。最大結晶は950℃帯から850℃帯へ輸送、240時間、ヨウ素濃度7.5mg/cm³の条件下で育成された。その大きさは最大で 3×3×0.5mm³ あった(図41)。

種々組成の Nb 硫化物結晶は同じ方法で、

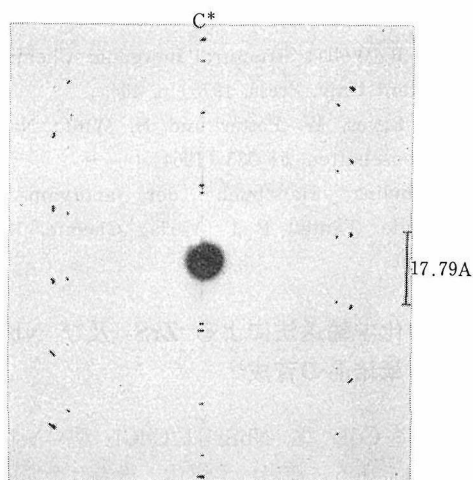


図43 1000℃において成長した NbS₂ 単結晶の(h0l)面のプリセクション法による回折像(CuKα線)。

Schäfer and Fuhr (1965)¹⁰⁾, Schäfer (1971)⁹⁾により報告されている。それによると Nb₃S₄ 及び Nb_{1+x}S₂ のような Nb 対 S の原子比が 1:2 の関係より S 不足の化合物は低温側から高温側へ輸送されるが、NbS₂ 及び NbS₃ のような S に富む化合物は逆に高温側から低温側へ輸送されることを明らかにした。この輸送方向は総エンタルピーのサインで熱力学的にも説明される。この实例に基づいて本実験の結果を考察すると、低温側で成長するため、吸熱反応が優勢であること、結晶の組成は NbS₂ の化学量論比に近いことが考えられる。NbS₂ には図42で示すように菱面体晶系と六方晶系の多型が知られてるのでプリセクション法で構造を調べた結果、3R 型菱面体晶系(六方対称表示で $a=3.33\text{Å}$, $c=17.79\text{Å}$)であることが同定された。

一方、950℃→850℃帯への輸送で育成した結晶の {0001} 表面は後で詳述するように転位の集中配列を示す特異な微斜面を有する。この転位と微斜面に関係した構造歪を除去するために一層高温条件下：1100℃帯→1000℃帯への輸送、336時間、ヨウ素濃度 5 mg/cm³：で育成した。この結果は非常に平滑な表面を示す結晶が育成された。これは前述の温度条件の場合と比較して低い過飽和度、速い化学反応速度に対して低い輸送速度が良質結晶を得た要因と思われる。さて、1000℃低温帯で成長した結晶の構造を解析した結果、R 3 m空間

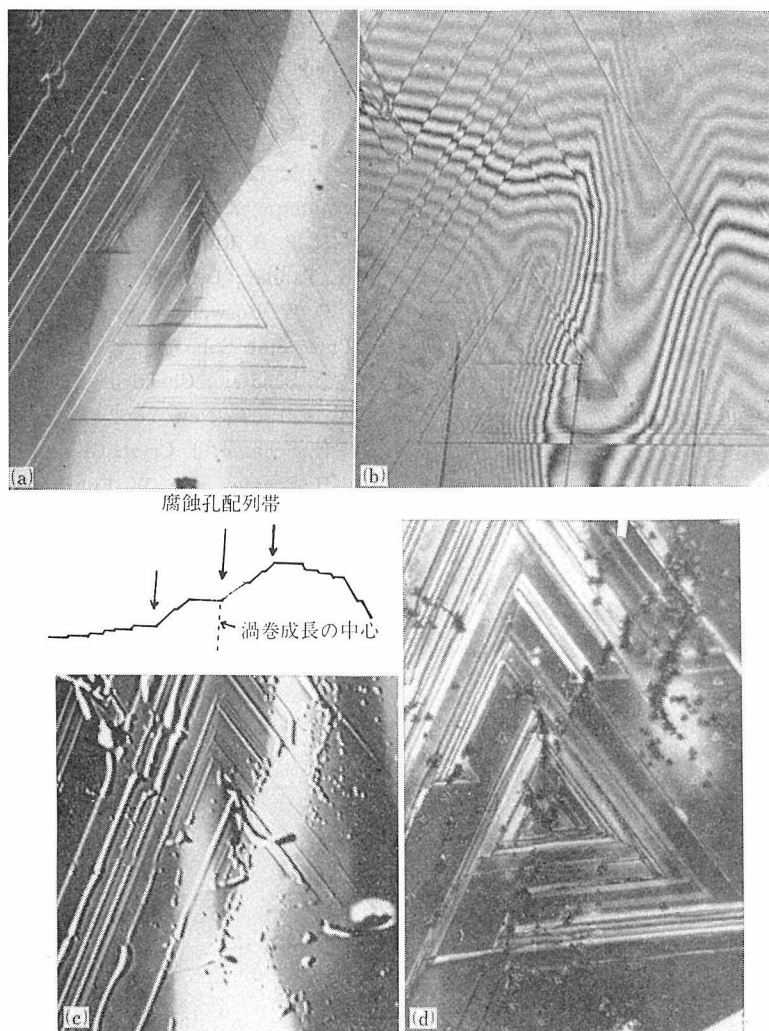


図44 950℃帯より850℃帯へ輸送されて成長した3R型 NbS_2 単結晶の $\{0001\}$ 表面：(a) 渦巻成長層と微斜面を示す微分干渉顕微鏡写真，(b) 44(a)の渦巻成長層の高さ及び微斜面の凹凸状態を示す二光束干渉計の干渉縞，(c) 44(a)の渦巻成長層，微斜面，腐食孔の配列状態を示すEPMA反射電子線像，(d) 44(a)腐食試験後の微分干渉顕微鏡写真。

群をもつ3R型対称性と850℃で得られた結晶と同じX線回折強度分布を示した。この強度分布は NbS_2 組成の計算強度と良く一致し、1000℃でも安定な $\text{Nb}_{1+x}\text{S}_2$ 組成のものとは不一致であった。結局、1000℃において育成した結晶の構造は菱面体晶系 NbS_2 として同定した。図43は六方対称で示す(h01)面のプリセクション写真である。

この結果、従来 Jellinek ら²⁾により菱面体晶系 NbS_2 の安定温度領域の上限は850℃とされていたが、少なくとも1000℃以上であることが明らかになった。また、多型構造と組成の相関係が輸

送方向の熱力学的概念と良く一致した。

NbS_2 単結晶の $\{0001\}$ 表面にはラセン転位から発生した三角形の渦巻成長層が普遍的に観察される(図44(a))。その表面はさらに微斜面で特徴づけられ、渦巻成長層の活性中心はその微斜面の稜に沿って集中配列しているラセン転位である(図44(a))。この微斜面の特徴は二光束干渉計の干渉縞の挙動及びEPMAの反射電子線像により良く観察される(図44(b), 44(c))。図44(a)で示す同じ表面を30 wt% HNO_3 水溶液で腐食した結果、三角形の腐食孔は明白に微斜面の稜に沿って配列

している (図44(c), 44(d)). 図44(b) から観測された渦巻成長層の高さは $1000\text{\AA}\sim 2000\text{\AA}$ であり, まれには $300\text{\AA}$ 以下のものも認められた.

結論として $950^{\circ}\text{C}\rightarrow 850^{\circ}\text{C}$ への輸送反応で成長した NbS_2 結晶は高い転位密度と構造的歪を有するが, $1100^{\circ}\text{C}\rightarrow 1000^{\circ}\text{C}$ への輸送反応で育成した結晶は同じ菱面体晶系の結晶で, かつ, 平滑表面をもち歪の少ない良質である.

参 考 文 献

- 1) Y. Fujiki, Y. Ishizawa and Z. Inoue: Mineral. Journ., **9** 21 (1979)
- 2) F. Jelinek, G. Brauer, H. Muller: Nature, **185** 367 (1960)

- 3) D. L. Greenaway and R. Nitsche: J. Phy. Chem. Solids, **26** 1445 (1965)
- 4) E. C. Lawrence and C. P. Kyu: Inorg. Chem., **7** 459 (1968)
- 5) P. A. Lee, G. Said and R. Davis: Solid State Commun., **7**, 1359 (1969)
- 6) H. P. B. Rimmington, A. A. Balchin and B. K. Tanner: J. Cryst. Growth, **15** 51 (1972)
- 7) F. W. Boswell, A. Prodan and J. M. Corbett: Phys. Stat. Sol., (A), **35** 561 (1967)
- 8) H. Schäfer: Chemical Transport Reactions, Acad. Press, New York and London (1964)
- 9) H. Schäfer: J. Cryst. Growth, **1** 17 (1971)
- 10) H. Schäfer and W. Fuhr: J. Less-Common Metals, **8** 375 (1965)

8. 将 来 の 展 望

酸化チタン研究グループは5年間にわたりTiO₂を中心に研究を行ったが、装置、人員、研究者の専門などから実際の研究は特定分野に限定された。主として単結晶合成、水溶液反応、高温熱測定、分光物性測定などの専門を中心にして準安定相の安定化機構、相転移機構の解明に努力し、一応の成果を得た。しかし、各分野で実験方法の難さと時間的な制約などによりまだ未解決な問題や結論として推論の域を脱していないものも多い。各分野での今後に残された問題についてはそれぞれの章で述べている。

TiO₂ 多形相間の安定性の尺度としてギブスの自由エネルギー差に基づいて熱力学的にルチル>ブルーカイト>TiO₂-II>アナターゼの順序を確立した意義は学問的のみならず技術的にも大きい。一方、合成分野から準安定相をみるとアナターゼに比較してブルーカイトの合成は非常に困難であり、結晶を成長させることは更に難しい。しかし、純粋なブルーカイト相の合成を通じて初生アナターゼ相からブルーカイト相が生成する過程を観測したことは熱力学的安定性の実証として有意義である。

天然では米国アーカンサス州マグネットコブ産で代表されるようにアナターゼ結晶に比較するとブルーカイト単結晶の方が非常に大きく成長しているので、結晶成長の問題は安定化の知見に基づいて今後発展させられるであろう。

準安定相の安定化と不純物効果の機構については現象論と推論の域を脱皮することは容易でないが、アナターゼとブルーカイトでは有効な不純物の化学種が異なることは重要なことである。これは化学的、物理的特性が異なることを暗示するもので、結晶構造、結合状態の相違の中でその要因を明らかにすることは今後工業材料素材として開発されていくうえにも大事な課題となろう。アナターゼは確かに雰囲気制御によりある程度の構造歪を伴い格子定数などに変動を示すが、ルチルと比較して色調変化が著しく乏しい。これはの価数

変動及ま組成変動に対する高い安定性と関係があるように思われる。

アナターゼからルチルへの相転移の中で不純物効果と転移機構は密接に関連しており、一層問題を複雑化している。不純物の中でAl₂O₃は転移を抑制し、MoO₃は促進するという例だけでも単なる陰イオン格子欠損説や粒界表面説では転移機構を説明できない。これは不純物イオンの電荷やイオン半径などの要因では不十分であり、不純物化学種の立体構造と結晶の表面構造との相関性、更に表面錯体形成機構なども考慮する必要がある。その意味で準安定相の安定化機構はもとより転移抑制効果、更にルチル単結晶の晶相変化に対する不純物効果は密接な関係があり、将来発展していけば準安定相の結晶成長の問題としても意義がある。ブルーカイトからルチルへの相転移の研究は時間的な制約で供試料が解決したにもかかわらず今後に残されたのは残念である。

物性研究ではアナターゼの分光特性として興味ある新しい情報を提供したが高圧相の特性が多形相の種類の影響を受けることを見いだし、圧力相転移の機構解明への突破口として期待される。

TiO₂の合成研究から出発したチタン酸カリウム繊維の工業材料としての製造法は企業化の水準まで発展した。本繊維はK₂O(TiO₂)_n (n=1-8)の組成を示すが、nの相違により構造も変化し、特性が多様化し種々な用途開発が期待される。特にnが6以上では断熱性、nが4以下では陽イオン交換性が抜群に優れている。更に陽イオン交換性に注目して本繊維中のKイオンを全部溶出してアナターゼ繊維の合成に成功したが、このような別化合物から組成変換、又は構造変換により特殊性を追求した合成法は将来いろいろな材料に対しても発展していくであろう。例えば本研究の中でもNa₂Ti₉O₁₉相及びNa-チタンブロンズ(Na_xTi₈O₁₆)などからブルーカイトを合成することも構造の関連性から考察して可能と思われるがその実証は将来に期待される。

また、高性能イオン交換材料の開発は公害・環境整備問題をはじめ海水中の希少資源の回収などへ利用が望まれており、本研究の中で行った水溶

液中のチタンの溶存状態とその抽出に関する基礎研究の成果を踏まえて、再編成グループの課題として継承されてよい類のものである。

9. 研 究 成 果

9.1 発表論文

- H. Akaiwa, H. Kawamoto and F. Izumi
 "Infrared Studies of the Synergistic Adducts of Bis(2-thenoyltrifluoroacetato) metal(II)" J. Inorg. Nucl. Chem., **37**-1 65 (1975).
- H. Akaiwa, H. Kawamoto and F. Izumi
 "Extraction and Spectrophotometric Determination of Copper(II) with 1, 1, 1-Trifluoro-3-(2-thenoyl) acetone" Talanta, **23**-5 403 (1976).
- Y. Bando, M. Watanabe and Y. Sekikawa,
 "Structure Analysis of $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ by 1 MV High Resolution Electron Microscopy" Acta Crystallogr., B (1979)印刷中.
- Y. Bando, M. Watanabe and Y. Sekikawa
 "Structure of Orthorhombic $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$, a Unit Cell Twinning of Monoclinic $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$, Determined by 1 MV High Resolution Microscopy" J. Solid State Chem., 投稿中.
- H. Einaga
 "Hydrolysis of Titanium (IV) in 2.0 mol dm^{-3} aqueous (Na, H) Cl Solution" J. Chem Soc., Dalton Tr., 印刷中.
- Y. Fujiki and Y. Hasegawa
 "Spherulitic Growth of Orpiment (As_2S_3) under Hydrothermal Conditions" Mineral. Jour., **7** 542 (1975).
- 藤木良規・堤 正幸・北村健治
 "EPMA 分析とカーボン 蒸着膜 の厚さの影響" 日鉱誌, **92** 1060 (1976).
- 藤木良規・泉 富士夫
 "フラックス法によるチタン 酸 カリウム 繊維の合成" 窯協誌, **85** 155 (1977).
- 藤木良規・泉 富士夫・大坂俊明・渡辺 遼
 "四チタン酸カリウムの吸水性と熱的挙動" 窯協誌, **85** 475 (1977).
- Y. Fujiki and Y. Ohtsuka
 "Flux Growth of Ilmenite and Pyrophosphate under Controlled Oxygen Fugacity" Jour. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., **72** 394 (1977).
- Y. Fujiki, F. Izumi and Y. Ohtsuka
 "The Growth and Habit Modification of Rutile Crystals using Li_2WO_4 - WO_3 Flux" Mineral. Jour. **9** 64 (1978).
- Y. Fujiki and N. Ohta
 "Flux Growth Reactions of Potassium Tetratitanate Fibers" Yogyo-Kyokai-Shi, **87** 168 (1979).
- Y. Fujiki, Y. Ishizawa and Z. Inoue
 "Growth of ZrS_2 and NbS_2 Single Crystals by Chemical Transport Reactions" Mineral Jour. **9**-6 21 (1979).
- 藤木良規・千々和史郎・坂根講二
 "工業材料としてのチタン酸カリウム" 工業材料, **27**-4 51 (1979).
- F. Izumi and Y. Fujiki
 "Hydrothermal Growth of Anatase(TiO_2) Crystals" Chem. Lett., **1975**-1 (1975).
- F. Izumi, R. Kurosawa, H. Kawamoto and

- H. Akaiwa
 "Infrared and Mass Spectral Studies of Complexes of Bis(hexafluoroacetylacetonato)metal(II) with 1, 10-Phenanthroline" Chem. Lett., **1975-4** 379.
- F. Izumi, R. Kurosawa, H. Kawamoto and H. Akaiwa
 'Adducts of Bis (hexafluoroacetylacetonato)metal(II) with Uni and Bidentate Nitrogenous Bases" Bull. Chem. Soc. Jpn., **48-11** 3188 (1975)
- F. Izumi and Y. Fujiki
 "The Polymorphic Crystallization of Titanium(IV) Oxide under Hydrothermal Conditions. I. The Effect of Phosphate Ions on the Selective Crystallization of Anatase" Bull. Chem. Soc. Jpn., **49-3** 709 (1976).
- F. Izumi, H. Kodama and Y. Fujiki
 "Hydrothermal Crystallization of Titanium(IV) Oxide and Oxofluorides of Niobium(V) from Hydrofluoric Acid" Inorg. Nucl. Chem. Lett., **13** 157 (1977).
- F. Izumi
 "The Polymorphic Crystallization of Titanium(IV) Oxide under Hydrothermal Conditions. II. The Roles of Inorganic Anions in the Nucleation of Rutile and Anatase from Acid Solutions" Bull. Chem. Soc. Jpn., **51-6** 1771 (1978).
- F. Izumi and H. Kodama
 "Crystallization and Relative Stabilities of Polymorphs of Niobium(V) Oxide under Hydrothermal Conditions" Z. Anorg. Allg. Chem., **440** 155 (1978).
- F. Izumi and H. Kodama
 "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Triniobium Hydroxide Heptaoxide" Z. Anorg. Allg. Chem., **441** 196 (1978).
- 泉 富士夫
 "水溶液中の多形生成の謎" 現代化学, No. 93 22 (1978).
- F. Izumi and H. Kodama
 "A New Modification of Tantalum(V) Oxide" J. Less-Common Met., **63-2** 305 (1979).
- F. Izumi, H. Kodama and A. Ono
 "Growth of Anatase (TiO₂) Crystals by Chemical Transport Reactions with HBr and HCl" J. Cryst. Growth, **47** 139 (1979).
- 泉 富士夫・小野 晃
 "水熱反応覚え書き" 現代化学, (印刷中).
- Y. Komatsu H. Honda, and T. Sekine
 "Kinetic Studies of the Solvent Extraction of Metal Complexes V." J. Inorg. Nucl. Chem. **38**, 1861 (1976).
- Y. Komatsu
 "The Extraction Behavior of Titanium (IV) in Concentrated Hydrochloric Acid with Tri-n-butyl Phosphate and β -Diketones" J. Inorg. Nucl. Chem. (印刷中).
- T. Mitsuhashi and M. Watanabe
 "Brookite Formation from Precipitates Containing Calcium Ions" Mineral. Jour., **9**, 236 (1978).
- T. Mitsuhashi and O. J. Kleppa
 "Transformation Enthalpies of the TiO₂ Polymorphs" J. Am. Ceram. Soc.,
- 三橋武文・高橋洋一
 "ルチルの高温熱容量の測定と解析" 窯業協

- 会誌 (投稿中).
- T. Ohsaka
 "Infrared Studies of Se-Based Polynary Chalcogenide Glasses (I) $Y_xS_xSe_{100-2x}$ ($Y = \text{Ge, As, Te}$)" J. Non-Crystalline Solids **21** 23 (1976).
- T. Ohsaka
 "Infrared Studies of Se-Based Polynary Chalcogenide Glasses(II) $Y_xZ_xSe_{100-2x}$ ($Y = \text{Ge, As}; Z = \text{As, Te}$)" J. Non-Crystalline Solids **22** 89 (1976).
- T. Ohsaka
 "Infrared Studies of Se-Based Polynary Chalcogenide Glasses(III) $Y_xZ_xS_xSe_{100-3x}$ ($Y = \text{Ge, As}; Z = \text{As, Te}$)" J. Non-Crystalline Solids **22** 359 (1976).
- T. Ohsaka and A. Watanabe
 "Infrared Absorption of Glassy Se Containing Small Amounts of Ge, As and Te" J. Non-Crystalline Solids **27** 157 (1978)
- T. Ohsaka, F. Izumi and Y. Fujiki
 "Raman Spectrum of Anatase, TiO_2 " J. Raman Spectrosc. **7** 321 (1978).
- T. Ohsaka, S. Yamaoka and O. Shimomura
 "Effect of Hydrostatic Pressure on the Raman Spectrum of Anatase (TiO_2)" Solid State Communi. **30** 345 (1979).
- T. Ohsaka
 "Temperature Dependence of the Raman Spectrum of Anatase TiO_2 " J. Phys. Soc. Japan (投稿中).
- 太田進啓・藤木良規
 "四チタン酸カリウム繊維 から 六チタン酸カリウム繊維およびアナターゼ繊維への変換過程" 窯協誌 (印刷中).
- T. Sekine and Y. Komatsu
 "Kinetic Studies of the Solvent Extraction of Metal Complexes IV" J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 185 (1975).
- 関根達也・小松優
 "テトラフェニルホウ酸イオンとストロンチウム(II)のイオン対抽出" 分析化学 **24**, 94 (1975).
- 正路徹也・藤木良規・嶋崎吉彦
 "EPMA 分析における蒸着膜の影響" 鉱物学雑誌, **12**, 8 (1976).
- 由井俊三・藤木良規
 "EPMA の検出限界" 鉱物学雑誌, **12** 35 (1976).
- M. Watanabe, M. Tokonami and N. Morimoto
 "The Transition Mechanism between the CsCl-Type and NaCl-type Structures in CsCl" Acta Crystallogr., **A33** (1977) 294.
- M. Watanabe, Y. Bando and M. Tsutsumi
 "A New Member of Sodium Titanates, $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ " J. Solid State Chem., **28** 397 (1979).
- M. Watanabe and E. Watanabe
 "New Titanium Dioxide Bronze with Partially Ordered Arrangement of Sodium Ions" J. Solid State Chem., **31** (1980).
- M. Watanabe, M. Tokonami and N. Morimoto
 "Twin Formation by a Compressive Stress on the Transition of CsCl" J. Solid State Chem., **30** 3 (1979) (印刷中).
- M. Watanabe
 "The Hydrothermal Reactions of TiO_2 with NaOH; The Phase Relations in the System of $\text{TiO}-\text{Na}_2\text{O}$ " J. Solid State Chem., (投稿中).

9.2 試料提供

提供年月	提供者名	試料提供先	試料名
49. 4	藤木良規	ニュージーランド, オタゴ大学	二酸化ジルコニウム単結晶
40. 10	藤木良規	東京大学工学部	二酸化ジルコニウム単結晶
			二酸化スズ単結晶
49. 12	藤木良規	山口大学文理学部	二酸化ジルコニウム単結晶
50. 1	泉 富士夫	岡山理科大学	アナターゼ単結晶
50. 3	藤木良規	東北大学科学計測研究所	二酸化ジルコニウム単結晶
50. 6	藤木良規	東京工業大学工業材料研究所	二酸化ジルコニウム単結晶
50. 8	藤木良規	三菱油化樹脂研究所	チタン酸カリウム繊維
51. 3	藤木良規	東京教育大学理学部	二酸化ジルコニウム単結晶
52. 2	藤木良規	ソニー株式会社中央研究所	チタン酸カリウム繊維
54. 1	藤木良規	出光興産中央研究所	チタン酸カリウム繊維

9.3 特許出願（国有特許）

9.3.1 国内

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
50. 3. 20	50-34027	繊維状チタン酸アルカリの製造法	藤木 良規・泉 富士夫
53. 2. 6	53-12120	チタン酸アルカリ金属繊維の製造法	藤木 良規
53. 6. 23	53-07855	六チタン酸アルカリ金属繊維の製造法	藤木 良規・太田 進啓
53. 6. 23	53-07685	チタニア水和物繊維及びチタニアガラス繊維ならびにチタニア繊維の製造法	藤木 良規・太田 進啓
53. 6. 23	53-07657	チタニア水和物ならびに非晶質チタニアの製造法	藤木 良規・太田 進啓

9.3.2 国外

出願国	許可年月日	特許番号	発明の名称	発明者
米 国	52. 8. 9	4041143	Process for Preparing Fibrous Alkali Metal Titanate	藤木 良規 泉 富士夫

無機材質研究所研究報告書第19号

酸化チタンに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
